

KONKURRENZ ZWISCHEN [2+2]-CYCLOADDITION UND EN-REAKTION
BEI DER SENSIBILISIERTEN PHOTOOXYGENIERUNG CYCLISCHER
ENOLETHER UND THIOENOLETHER

KAREN KNUTZEN-MIES

Disbui. München

1987



Konkurrenz zwischen [2+2]-Cycloaddition und En-Reaktion
bei der sensibilisierten Photooxygenierung cyclischer
Enolether und Thioenolether

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Karen Knutzen-Mies
aus Hamburg

1987

1. Berichterstatter : Prof. Dr. K. Gollnick
2. Berichterstatter : Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung : 14.5.1987



drucken + binden
gmbh
Schellingstraße 23
8000 München 40
☎ 089/28 44 45

Die vorliegende Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. **Klaus Gollnick** am Institut für organische Chemie der Universität München in der Zeit zwischen Februar 1983 und August 1986.

Meinem verehrten Lehrer danke ich sehr herzlich für die mir erwiesene Unterstützung, für seine Anregungen und seine Diskussionsbereitschaft bei der Ausführung und Niederschrift dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich folgenden Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben :

- Herrn Schulz und Frau Schwarz für die Anfertigung von Elementaranalysen
- Herrn Huber und Herrn Kundu für die Aufnahme von NMR-Spektren
- den Damen und Herren des physikalischen Labors für die zuverlässige und schnelle Aufnahme der IR- und UV-Spektren
- meiner Forschungspraktikantin Fräulein K.Jennermann
- Herrn Dr. A. Griesbeck (Würzburg) für die Messung von Aktivierungs- und Chemilumineszenzparametern, sowie der Aufnahme eines 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrums
- meinen Kollegen und Freunden im Arbeitskreis und im Institut



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554617_0020

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

I.	Einleitung und Problemstellung	
I.1.	Einleitung	1
I.2.	Photooxidationen	2
I.3.	Elektronische Zustände von molekularem Sauerstoff	3
I.4.	Singulett-Sauerstoff-Quellen	4
I.5.	Spektroskopie und Nachweis von Singulett-Sauerstoff	7
I.6.	Reaktionen von Singulett-Sauerstoff	8
I.6.1.	Löschreaktionen	8
I.6.2.	Reaktionen mit Olefinen	9
I.6.3.	Reaktionen mit Aminen und Sulfiden	10
I.7.	Problemstellung	11
II.	Darstellung und Nachweis von 1,2-Dioxetanen	
II.1.	Literatur	12
II.2.	Photooxygenierung von Dihydrofuranen und 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro- 2H-pyran	15
II.2.1.	2,3-Dihydrofuran	15
II.2.2.	5-Methyl-2,3-dihydrofuran	17
II.2.3.	4,5-Dimethyl-2,3-dihydrofuran	18
II.2.4.	4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrofuran	20
II.2.5.	5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyran	21
II.2.6.	Interpretation der NMR-Spektren	23

II.3.	Photooxygenierung von Dihydrothiophenen und 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran	29
II.3.1.	Darstellung der substituierten 2,3-Dihydrothiophene	29
II.3.2.	4,5-Dimethyl-2,3-dihydrothiophen	30
II.3.3.	4-Ethyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen	32
II.3.4.	4-Isopropyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen	33
II.3.5.	4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrothiophen	35
II.3.6.	5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran	36
II.3.7.	Interpretation der NMR-Spektren	37
III.	Reaktionen der 1,2-Dioxetane	
III.1.	Zerfallsreaktionen	41
III.1.1.	Einführung	41
III.1.2.	Aktivierungs- und Chemilumineszenzparameter der 1,2-Dioxetane <u>8</u> und <u>20</u>	43
III.2.	Addition von Nucleophilen	51
III.2.1.	Literatur	51
III.2.2.	Addition von Methanol an 1,2-Dioxetane	54
III.2.3.	Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus	59
IV.	Konkurrenz von [2+2]-Cycloaddition und En-Reaktion bei der sensibilisierten Photooxygenierung von Enol- und Thioenolethern	
IV.1.	Literatur	62
IV.2.	Produktverteilung zwischen [2+2]-Cycloaddition und En-Reaktion	68
IV.2.1.	Nachweis der Allylhydroperoxide durch NMR-Spektroskopie	68
IV.2.2.	Zerfallsreaktionen der Allylhydroperoxide	78
IV.2.3.	Produktverteilung der sensibilisierten Photooxygenierungen	81

V.	Reaktionskinetik der Enol- und Thioenolether	
V.1.	Reaktionskinetik photosensibilisierter Singulett-Sauerstoff-Reaktionen	87
V.2.	Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	93
V.3.	Diskussion der Ergebnisse	103
VI.	Reaktionsmechanismen der [2+2]-Cycloaddition und der En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Enol- und Thioenolethern	
VI.1.	Literatur	108
VI.1.1.	[2+2]Cycloaddition	109
VI.1.2.	En-Reaktion	115
VI.2.	Mechanismen der 1,2-Cycloaddition und der En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Enol- und Thioenolethern	122

Experimenteller Teil

I.	Allgemeines	
I.1.	Physikalische Meßgeräte	136
I.2.	Die Photooxygenierungsapparaturen	137
I.2.1.	Die Apparatur für kinetische Messungen	137
I.2.2.	Durchführung einer Standardmessung	142
I.2.3.	Auswertung einer Standardmessung	142
I.2.4.	Fehlerbetrachtung	143
I.2.5.	Ermittlung der Produktverteilungen	143
I.3.	Lösungsmittel	145
I.4.	Die Sensibilisatoren	145
I.5.	Die Akzeptoren	145

II.	Synthesen	
II.1.	4,5-Dimethyl-2,3-dihydrofuran <u>7</u>	146
II.2.	4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrofuran <u>11</u>	147
II.3.	5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyran <u>15</u>	148
II.4.	4,5-Dimethyl-2,3-dihydrothiophen <u>19</u>	150
II.5.	4-Ethyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen <u>24</u>	152
II.6.	4-Isopropyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen <u>28</u>	153
II.7.	4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrothiophen <u>32</u>	154
II.8.	5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran <u>36</u>	155
II.9.	2-Methoxy-3-methyl-2-buten <u>49</u>	157
II.10.	Sulfoxide	159
II.11.	Unabhängige Synthesen der Zerfallsprodukte der 1,2-Dioxetane	161
III.	¹ H-NMR-Daten der Zerfallsprodukte der Allylhydroperoxide	166
IV.	Bestimmung der Aktivierungsparameter der 1,2-Dioxetane <u>8</u> und <u>20</u>	168
V.	Bestimmung der Chemilumineszenzparameter der 1,2-Dioxetane <u>8</u> und <u>20</u>	170
	Anhang I	171
	Anhang II	173
	Zusammenfassung	176
	Literaturverzeichnis	180

Theoretischer Teil

I. Einleitung und Problemstellung

I.1. Einleitung

Die Geschichte photosensibilisierter Oxidationen reicht bis zum Beginn dieses Jahrhunderts zurück, als *Raab*¹⁾ und andere entdeckten, daß bestimmte organische und biologische Substrate nur an Licht in Verbindung mit einem Farbstoff oxidiert wurden. Dies wurde später als "*photodynamischer Effekt*" bekannt²⁾.

*Windaus und Brunken*³⁾ isolierten bereits 1928 bei der sensibilisierten Photooxygenierung von Ergosterol ein stabiles Peroxid, daraufhin postulierten *Kautsky und DeBruijn*⁴⁾ 1931 Singulett-Sauerstoff als reaktive Spezies in Photooxidationen.

Kautskys grundlegende Arbeiten gerieten mehr als 30 Jahre lang in Vergessenheit und erst die Veröffentlichungen von *Schenck*⁵⁾ und von *Schenck und Gollnick*⁶⁾ über die Kinetik photosensibilisierter Oxygenierungen führten schließlich 1964 zur "Wiederentdeckung" des Singulett-Sauerstoffs durch *Foote und Wexler*⁷⁾ und *Corey und Taylor*⁸⁾.

Das ungebrochene Interesse an Singulett-Sauerstoff-Reaktionen beweist die hohe Zahl von über 200 Publikationen jährlich⁹⁾.

Singulett-Sauerstoff wird heute bereits industriell zur Synthese von pharmakologisch wichtigen und stereochemisch definierten Verbindungen eingesetzt¹⁰⁾.

Im Brennpunkt des Interesses von Medizinern, Biologen und Biochemikern steht jedoch die Beteiligung von Singulett-Sauerstoff neben anderen hochreaktiven Teilchen, wie z.B. O_2^- , HO_2^- und HO^* , am photodynamischen Effekt¹¹⁾.

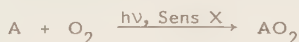
Als Beispiele seien hier nur die lichtbedingte Krebsentstehung¹²⁾ und Krebstherapie¹³⁾ und die Rolle von Singulett-Sauerstoff im photochemischen Smog¹⁴⁾ genannt.



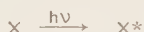
Von besonderer Wichtigkeit ist daher die Aufklärung und Unterscheidung der Reaktionsmechanismen dieser reaktiven Teilchen. Da dies für komplexe biologische Systeme meist extrem schwierig durchzuführen ist, greift man dabei gerne auf einfache Modellverbindungen zurück.

1.2. Photooxidationen

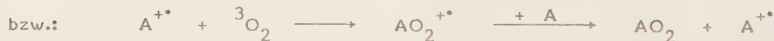
Die sensibilisierte Oxygenierung eines organischen Substrats A kann in zwei Reaktionstypen unterteilt werden¹⁵⁾:



Typ I :

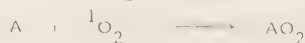
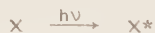


oder :



Bei Photoreaktionen vom Typ I reagiert Triplett-Sauerstoff unter H-Abstraktion oder über Elektronen-Transfer-Mechanismen mit einem aktivierten Akzeptor.

Typ II :



Beim Typ II-Mechanismus wird Singulett-Sauerstoff durch Energie-Transfer von einem angeregten Sensibilisatormolekül auf Triplett-Sauerstoff erzeugt und reagiert mit dem Akzeptor zu Photooxidationsprodukten.

1.3. Elektronische Zustände von molekularem Sauerstoff

Der elektronische Grundzustand eines Sauerstoffmoleküls läßt sich nach der LCAO--MO-Methode folgendermaßen beschreiben :



Damit ergibt sich für die Elektronenkonfiguration von Sauerstoff folgendes Bild¹⁶⁾ :

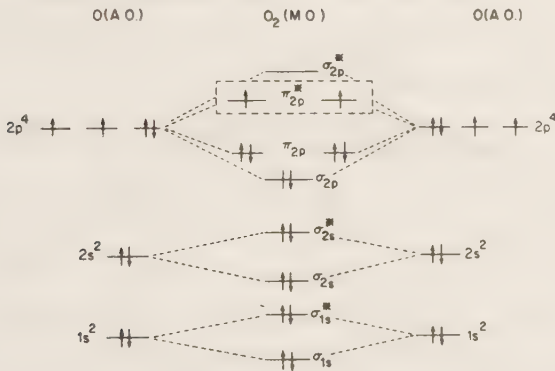


Abb. 1 : Elektronenkonfiguration von Sauerstoff im Grundzustand

Linearkombination der Atomorbitale zu Molekülorbitalen

Die π_x^* - und die π_y^* -Orbitale sind entartet, daher muß nach der Hund'schen Regel Sauerstoff im Grundzustand ein Triplet darstellen.

In einer vereinfachten Darstellung ergeben sich als Besetzungsmöglichkeiten der beiden π^* -Orbitale drei angeregte Singulett-Zustände neben dem Triplet-Grundzustand¹⁷⁾.

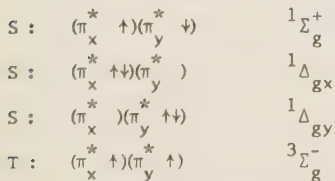


Abb. 2 : Triplet-Grundzustand und Singulett-Zustände von Sauerstoff

In den beiden Σ -Zuständen sind die Elektronen zylindersymmetrisch um die Bindungsachse verteilt, während bei den Δ -Zuständen die beiden π^* -Elektronen in jeweils einem von zwei aufeinander senkrecht stehenden Orbitalen sind. Damit sind die beiden Δ -Zustände in nullter Näherung entartet.

Die wahren Elektronenverteilungen werden jedoch erst durch die realen Wellenfunktionen wiedergegeben. Daraus ergibt sich ein zwitterionischer Charakter für die $^1\Delta$ -Zustände, die im Störungsfeld eines sich nähernden Moleküls polarisiert werden¹⁸⁾.

Die Energien der drei niedrigsten elektronischen Zustände von molekularem Sauerstoff sind in Tabelle 1 wiedergegeben¹⁹⁾:

Zustand	Energie [kcal/mol]	Lebensdauer [sec]	
		Gasphase	Lösung
$^1\Sigma_g^+$	37.5	7-12	10^{-9}
$^1\Delta_g$	22.5	2700	10^{-3}
$^3\Sigma_g^-$	0	∞	∞

Tab. 1 : Energien und Lebensdauern von molekularem Sauerstoff

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist die Lebensdauer des $^1\Sigma_g^+$ -Zustands, verglichen mit dem $^1\Delta_g$ -Zustand, sehr kurz.

Da die Übergänge $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ und $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ verboten sind, andererseits aber der Übergang $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g$ erlaubt ist, wird im folgenden mit *Singulett-Sauerstoff* (1O_2) immer der $^1\Delta_g$ -Zustand gemeint.

1.4. Singulett-Sauerstoff-Quellen

Obwohl die Möglichkeit besteht, Singulett-Sauerstoff durch direkte photochemische Anregung zu erzeugen²⁰⁾, werden folgende physikalischen und chemischen Methoden wesentlich häufiger angewendet¹⁶⁾:

- (1) Mikrowellenentladung in Gegenwart von $O_2^{21)}$, $CO_2^{22)}$, N_2O oder $NO^{23)}$
- (2) Umsetzung von Hypochlorit mit $H_2O_2^{24)}$
- (3) Thermolyse von Phosphinozoniden²⁵⁾
- (4) Energieübertragung von angeregten Sensibilisatormolekülen auf $O_2^{11b)}$
- (5) Thermolyse von Endoperoxiden²⁶⁾
- (6) Thermolyse von Silylozoniden²⁷⁾

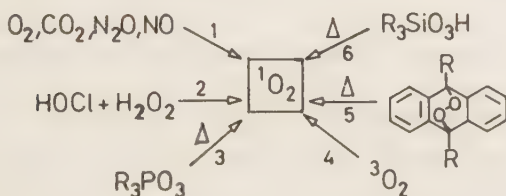


Abb. 3 : Quellen für 1O_2

Bis auf die photosensibilisierte Anregung von O_2 haben alle anderen Methoden zum Teil entscheidende Nachteile, wie z.B. Bildung von Nebenprodukten, Temperaturabhängigkeit, Lösungsmittelabhängigkeit oder Bildung anderer hochreaktiver Teilchen (z.B. O_3 o.ä.).

Die Energietransferreaktion durch Triplett-Sensibilisatoren auf Sauerstoff kann durch folgendes Bild beschrieben werden :

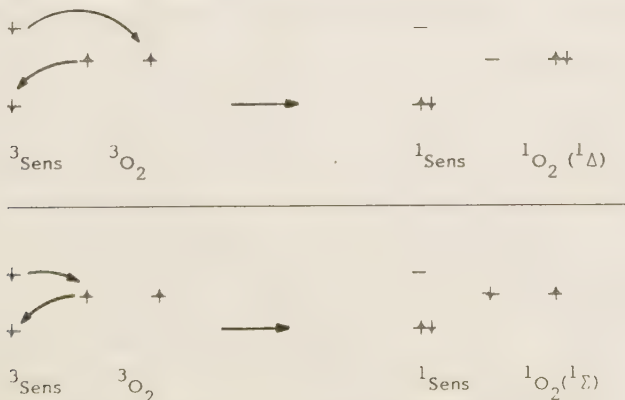


Abb. 4 : Triplett-sensibilisierte Erzeugung von Singulett-Sauerstoff

Der in Abbildung 4 dargestellte Elektronen-Austausch-Mechanismus vernachlässigt die Spin-Statistik dieses Prozesses - nur jede neunte Triplett-Triplett Spin-Kombination führt zu einem Singulett-Produkt.

Andere Mechanismen, wie z.B. schwaches Überlappen der beteiligten Orbitale, Kollisions-Energie-Transfer und Elektronen-Transfer mit gebundenen Diradikalen sind ebenfalls möglich^{19a)28)}.

In Tabelle 2 sind die Triplett-Energien einiger häufig verwendeter Sensibilisatoren aufgelistet.

Sensibilisator	E_T [kcal/mol] ²⁹⁾
Fluorescein	45.2 - 48.1
Eosin	43.2 - 46.0
Erythrosin	43.1 - 45.8
Rhodamin B	43.0
Rose Bengal	39.5 - 42.2
Tetraphenylporphin	34.0
Methylenblau	34.0

Tab. 2 : Triplett-Energien einiger Sensibilisatoren

Die Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten Sensibilisatoren sind in Abb. 5 und Abb. 6 wiedergegeben.

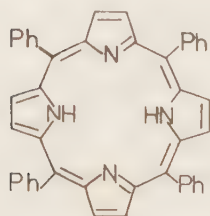


Abb. 5 : Tetraphenylporphin

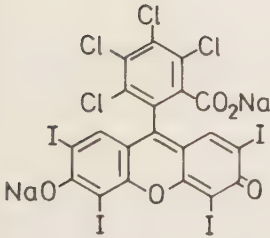


Abb. 6 : Rose Bengal (RB)

1.5. Spektroskopie und Nachweis von Singulett-Sauerstoff

Mit Hilfe von Laser-Meßsystemen konnten in den letzten Jahren³⁰⁾ Singulett-Sauerstoff-Emissionsspektren im Infrarotbereich aufgenommen werden und dadurch auch Lösch- und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten direkt bestimmt werden.

Die Emissionslinie bei $\lambda=1272$ nm entspricht dem Übergang $^1\Delta(v'=0) \rightarrow ^3\Sigma(v=0)$ und die Linie bei $\lambda=1588$ nm dem Übergang $^1\Delta(v'=0) \rightarrow ^3\Sigma(v=1)$. Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen tritt daneben noch eine sogenannte Dimol-Emission bei $\lambda=634$ nm auf, die auf den Prozess $2\ ^1\text{O}_2 \rightarrow 2\ ^3\text{O}_2 + h\nu$ zurückzuführen ist³¹⁾. Diese Dimol-Emission wurde in den letzten Jahren vor allem zum Nachweis von $^1\text{O}_2$ *in vitro* verwendet³²⁾.

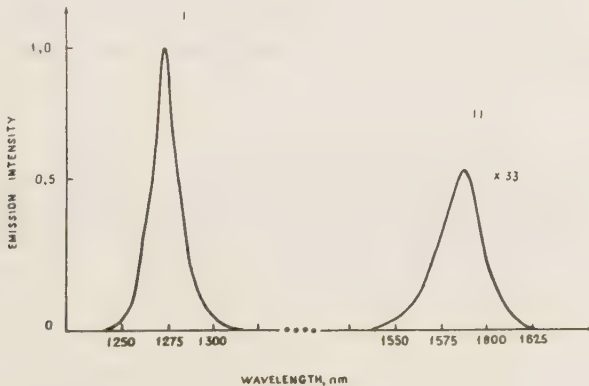


Abb. 7 : $^1\text{O}_2$ -Lumineszenz bei Raumtemperatur³³⁾

Im allgemeinen ist ein spektroskopischer Nachweis für photosensibilisierte Oxygenierungen jedoch nicht praktikabel, so daß dafür eher chemische Reaktionen oder kinetische Messungen herangezogen werden.

So läßt sich $^1\text{O}_2$ z.B. durch Löschung mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2.]octan (DABCO) in Konzentrationen $< 0.05 \text{ M}$ eindeutig nachweisen³⁴⁾. Andererseits können freie Radikale durch Radikalhemmer wie z.B. 2,6-di-tert-Butylphenol abgefangen werden³⁵⁾. Weiterhin sollten Temperaturänderungen keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit von $^1\text{O}_2$ -Reaktionen, wohl aber auf die von Radikalreaktionen haben³⁶⁾. Schließlich sollten Produkte und Produktverteilungen in einem gegebenen Lösungsmittel für $^1\text{O}_2$ -Reaktionen unabhängig vom verwendeten Sensibilisator sein^{16)29a)}.

1.6. Reaktionen von Singulett-Sauerstoff

1.6.1. Löschreaktionen

$^1\text{O}_2$ wird von einer Reihe von Verbindungen sowohl physikalisch als auch chemisch gelöscht, wobei $^1\text{O}_2$ in den Grundzustand ($^3\text{O}_2$) überführt wird (Quenching). Man unterscheidet hier Energie-Transfer- und Charge-Transfer-Quenching³⁵⁾.

Das Energie-Transfer-Quenching wurde als Mechanismus für das Löschen von $^1\text{O}_2$ durch β -Carotin von Foote und Gollnick³⁷⁾ vorgeschlagen. Dabei sollte die Triplett-Energie des Quenchers um 22 kcal/mol liegen.



Diese Art der Löschreaktion wurde auch für bestimmte Sensibilisatoren, Metallkomplexe und durchkonjugierte Systeme beschrieben³⁵⁾.

Charge-Transfer-Quenching wurde vor allem für Amine, Phenole, Sulfide, J^- , N_3^- u.a. beobachtet.

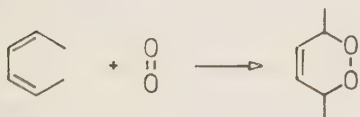


Dieser Mechanismus wird für die meisten ${}^1\text{O}_2$ -Desaktivierungen postuliert und wird dadurch gestützt, daß die Löschreaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit den Ionisierungspotentialen korrelieren ³⁸⁾.

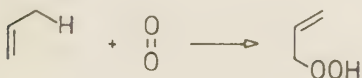
1.6.2. Reaktionen mit Olefinen

Der schwach elektrophile Charakter von ${}^1\text{O}_2$ prägt sein Reaktionsverhalten gegenüber ungesättigten Verbindungen. Da alle Elektronen in ${}^1\text{O}_2$ gepaart sind, kann man ${}^1\text{O}_2$ auch als Sauerstoff-Analoges von Ethylen betrachten. In der Tat sind alle drei Reaktionsmodi von Singulett-Sauerstoff mit Olefinen ebenfalls für Ethylen bekannt.

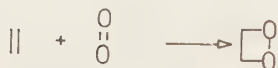
In einer der Diels-Alder-Reaktion analogen Weise reagiert ${}^1\text{O}_2$ mit 1,3-Dienen zu Endoperoxiden :



Mit Alkenen, die allylische Wasserstoffatome tragen, reagiert ${}^1\text{O}_2$ zu Allylhydroperoxiden, deren Doppelbindung verschoben ist. Diese sogenannte *En-Reaktion* wurde 1943 von Schenck ^{5a)} entdeckt und ist die am besten untersuchte Singulett-Sauerstoff-Reaktion ³⁹⁾ :



Fehlen allylständige Protonen, oder ist die Doppelbindung durch Heteroatome aktiviert, so reagiert $^1\text{O}_2$ in einer $[2+2]$ -Cycloaddition zu 1,2-Dioxetanen⁴⁰⁾:



Nachdem in dieser Arbeit nur Monoolefine untersucht wurden, wird im folgenden auf die $[4+2]$ -Cycloaddition nicht näher eingegangen; die Mechanismen der En-Reaktion und der $[2+2]$ -Cycloaddition werden in späteren Kapiteln ausführlich behandelt.

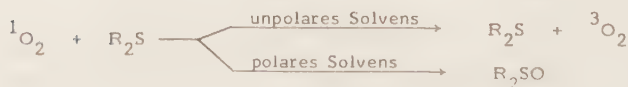
1.6.3. Reaktionen mit Aminen und Sulfiden

DABCO löscht Singulett-Sauerstoff in jedem Lösungsmittel ohne jede Reaktion.

Andere Amine reagieren dagegen mit $^1\text{O}_2$ zu oft komplexen Produktgemischen, vorausgesetzt, daß abstrahierbare Protonen in α -Position zur Aminfunktion vorhanden sind⁴¹⁾.

Besonders N-Methyl-Gruppen werden leicht unter Demethylierung oxidiert⁴²⁾.

Sulfide können $^1\text{O}_2$ ebenfalls löschen und chemische Reaktionen eingehen. Dabei tritt in polaren Lösungsmitteln vorwiegend chemische Reaktion ein, während im unpolaren Solvens die Löschreaktion dominiert⁴³⁾.



1.7. Problemstellung

Die Reaktionsmechanismen von [2+2]-Cycloaddition und En-Reaktion werden seit längerer Zeit kontrovers diskutiert.

Besonders der Einfluß von Heterosubstituenten auf Reaktionsmodus und Zwischenstufen wird sehr unterschiedlich interpretiert.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Dihydrofuranen, Dihydropyranen, Dihydrothiophenen und Dihydrothiopyranen ist eine Konkurrenz beider Reaktionstypen möglich.

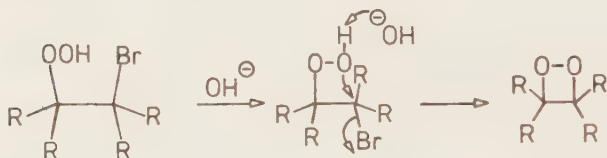
Die als thermisch relativ instabil erwarteten 1,2-Dioxetane und Allylhydroperoxide sollten - wenn möglich - getrennt und isoliert, auf jeden Fall ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch, sowie anhand der stabilen Folgeprodukte eindeutig identifiziert werden.

Die Abhängigkeit der Produktverteilung zwischen [2+2]-Cycloaddition und En-Reaktion vom Lösungsmittel, vom Heterosubstituenten, von der Ringgröße und von der Substitution an der C-C-Doppelbindung, sowie die Gesamt- und partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für unpolare und polare Lösungsmittel, bzw. die daraus abgeleiteten Dipolmomente der Übergangszustände, sollten bestimmt werden, um daraus Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu ziehen.

II. Darstellung und Nachweis von 1,2-Dioxetanen

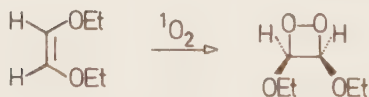
II.1. Literatur

Seitdem Kopecky *et al.*⁴⁴⁾ 1969 das erste stabile 1,2-Dioxetan über basenkatalysierte Cyclisierung von α -Bromhydroperoxiden darstellten, wurde eine große Anzahl dieser Verbindungen mit den unterschiedlichsten Substituenten nach dieser Methode synthetisiert⁴⁵⁾.



Neben dieser Synthese ist vor allem die [2+2]-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ an Olefine von Bedeutung. Demgegenüber sind andere Darstellungsweisen, wie z.B. durch Peroxymercurierung⁴⁶⁾, weniger allgemein anwendbar.

Bartlett und Schaap⁴⁷⁾ gelang es 1970, ein 1,2-Dioxetan durch Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ an cis- und trans-Diethoxyethylen bei tiefen Temperaturen nachzuweisen.



Gleichzeitig publizierten Mazur und Foote⁴⁸⁾ die Isolierung eines 1,2-Dioxetans, das durch die Addition von $^1\text{O}_2$ an Tetramethoxyethylen dargestellt worden war.

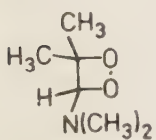


Bei der Wahl geeigneter Olefine zur Synthese von 1,2-Dioxetanen war es natürlich nützlich, wenn unerwünschte Nebenreaktionen, z.B. die [4+2]-Cycloaddition oder die En-Reaktion, ausgeschlossen werden konnten.

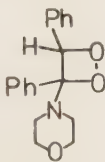
Die weitaus meisten bis heute via $^1\text{O}_2$ -Addition isolierten 1,2-Dioxetane wurden mit Heteroatom-substituierten (O,N,S) Monoolefinen ohne allylische Protonen, sterisch gehinderten und gespannten Alkenen oder mit kumulierten Doppelbindungen erhalten¹⁶⁾⁴⁰⁾.

Foot et al.⁴⁹⁾ konnten 1975 die ersten N-substituierten 1,2-Dioxetane ^1H -NMR-spektroskopisch bei tiefen Temperaturen (-58 °C) nachweisen, bzw. als gelben Festkörper (-6 °C) isolieren.

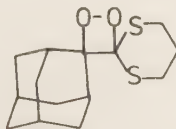
Erst 1982 gelang es Adam et al.⁵⁰⁾, die Existenz eines Schwefel-substituierten 1,2-Dioxetans in Lösung bei -30 °C nachzuweisen.



(Lit. 49, -58 °C)



(Lit. 49, -6 °C)



(Lit. 50, -30 °C)

Mittlerweile sind eine ganze Reihe von Sauerstoff-substituierten 1,2-Dioxetanen bekannt⁴⁵⁾. Allerdings ist ihre Stabilität weitgehend von der Substitution abhängig (E_a = 20 - 29 kcal/mol für den Zerfall). Als besonders günstige Substituenten erwiesen sich Adamantylreste, die den Zerfall sterisch behindern können. So wurde z.B. für das Diphenoxyadamantylsubstituierte 1,2-Dioxetan eine Aktivierungsenthalpie von 28.0 kcal/mol gemessen.

Bis heute konnten erst fünf Schwefel-substituierte 1,2-Dioxetane in Lösung durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie⁵⁰⁻⁵³⁾ nachgewiesen werden. Dies gelang in diesen Fällen nur durch die Einführung raumerfüllender Substituenten (Cyclohexyl, Adamantyl), die die Stabilität dieser labilen Verbindungen erhöhen.

Bislang konnte also noch kein einziges Schwefel-substituiertes 1,2-Dioxetan erhalten werden, das bei Raumtemperatur eine - wenn auch begrenzte - meßbare Lebensdauer hat.

Erstmalig in dieser Arbeit gelang es, solche Schwefel-substituierten 1,2-Dioxetane zu isolieren.

Darstellung, Nachweis und Reaktionen dieser Schwefel-1,2-Dioxetane und ihrer Sauerstoffanalogen ist Gegenstand der nachfolgenden Kapitel.

II.2. Photooxygenierung von Dihydrofuranen und 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyran

Die Ausgangsverbindungen der sensibilisierten Photooxygenierungen konnten entweder käuflich erworben (2,3-Dihydrofuran, 5-Methyl-2,3-dihydrofuran) oder nach bekannten Literaturvorschriften (s. experimenteller Teil) dargestellt werden.

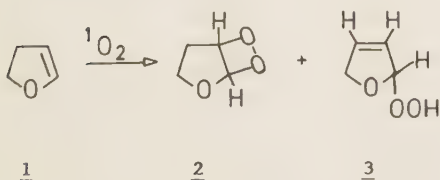
Alle hier beschriebenen Monoolefine können mit $^1\text{O}_2$ sowohl die [2+2]-Cycloaddition als auch die En-Reaktion eingehen.

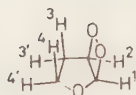
Zunächst werden die isolierten 1,2-Dioxetane charakterisiert, während auf die Allylhydroperoxide in Kapitel IV näher eingegangen wird.

II.2.1. 2,3-Dihydrofuran

Belichtet man 2,3-Dihydrofuran 1 in einer mit Sauerstoff gesättigten 1:1-Mischung von $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ bei -78°C mit Tetraphenylporphin (TPP) als Sensibilisator, so erhält man nach Aufnahme von ca. einem Äquivalent Sauerstoff das 1,2-Dioxetan 2 durch Kurzwegdestillation bei -5°C , 10^{-4} Torr als gelbes Öl.

(Zur Apparatur für präparative Photooxygenierungen siehe experimenteller Teil).





H₁ : $\delta = 6.33$ ppm (d, J = 3 Hz)

H₂ : $\delta = 5.93$ ppm (t, J = 3 Hz)

H₃ : $\delta = 1.84$ ppm (m)

H_{3'} : $\delta = 2.41$ ppm (m)

H₄ : $\delta = 4.50$ ppm (m)

H_{4'} : $\delta = 4.72$ ppm (m)

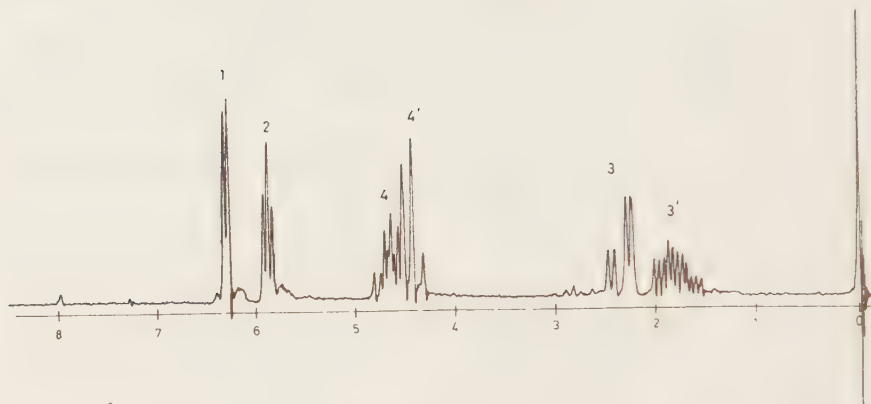


Abb. 8 : ¹H-NMR-Spektrum von **2** in CDCl₃ bei -20 °C

C₁ : $\delta = 107.3$ ppm (d)

C₂ : $\delta = 88.6$ ppm (d)

C₃ : $\delta = 31.5$ ppm (t)

C₄ : $\delta = 68.2$ ppm (t)

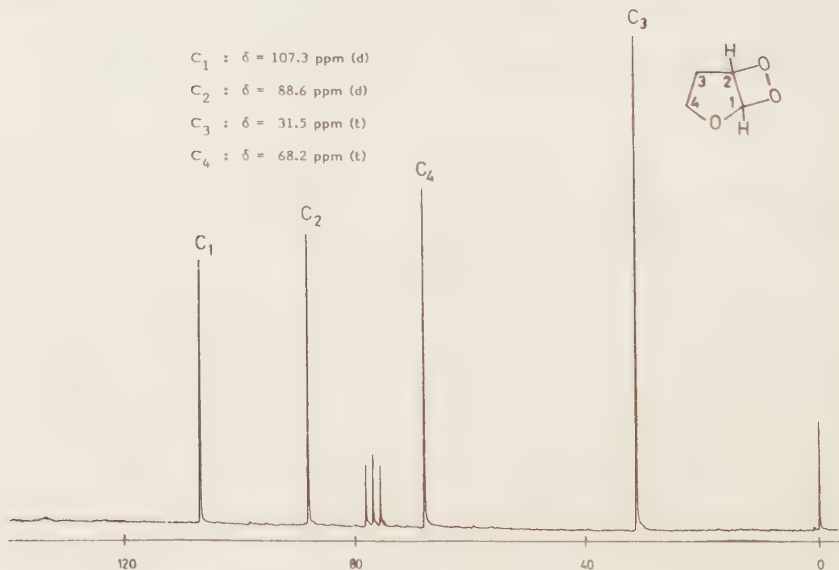
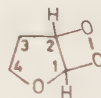
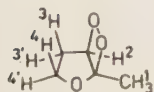
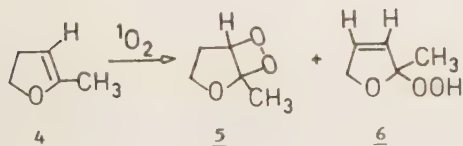


Abb. 9 : ¹³C-NMR-Spektrum von **2** in CDCl₃ bei -22 °C

II.2.2. 5-Methyl-2,3-dihydrofuran

5-Methyl-2,3-dihydrofuran 4 reagiert mit $^1\text{O}_2$ bei -78°C in einer mit Sauerstoff gesättigten 1:1-Mischung von $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ in analoger Weise wie 1 zu 1,2-Dioxetan 5 und Allylhydroperoxid 6. 5 ist durch Kurzwegdestillation bei 0°C , 10^{-4} Torr als gelbes Öl isolierbar.



CH_3^1	: $\delta = 1.74$ ppm (s)
H_2	: $\delta = 5.60$ ppm (d, $J = 4$ Hz)
H_3	: $\delta = 2.00$ ppm (m)
H_3	: $\delta = 2.38$ ppm (m)
$\text{H}_{4'}$	: $\delta = 4.38$ ppm (m)
H_4	: $\delta = 4.64$ ppm (m)

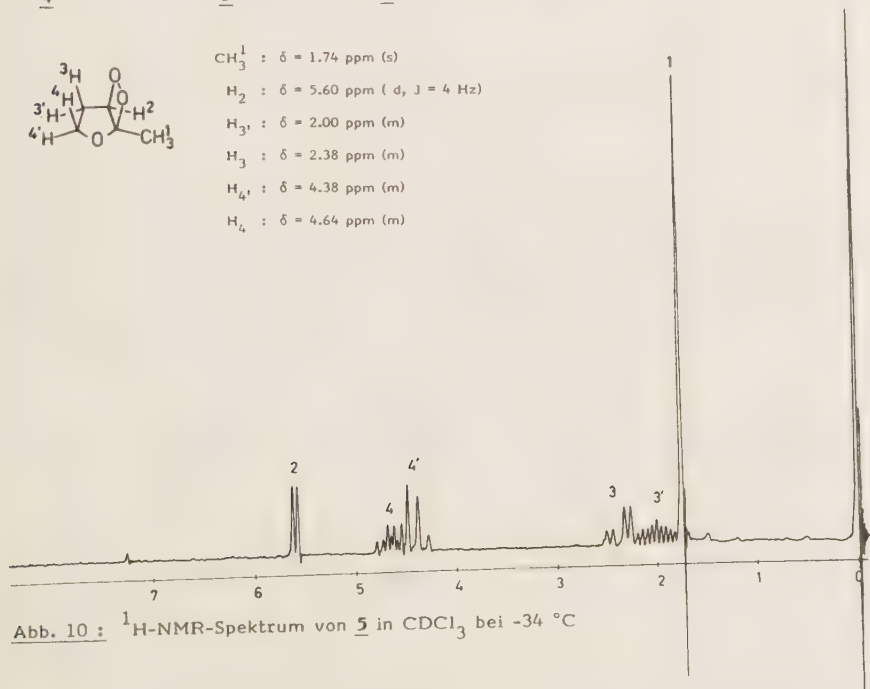


Abb. 10 : ^1H -NMR-Spektrum von 5 in CDCl_3 bei -34°C

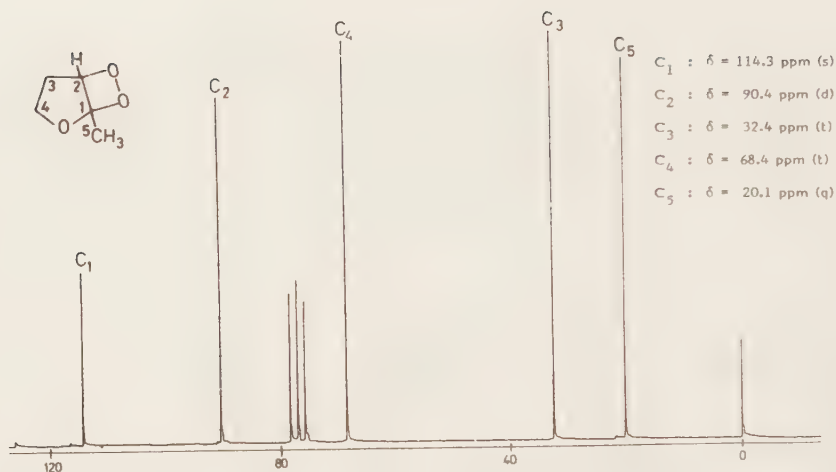
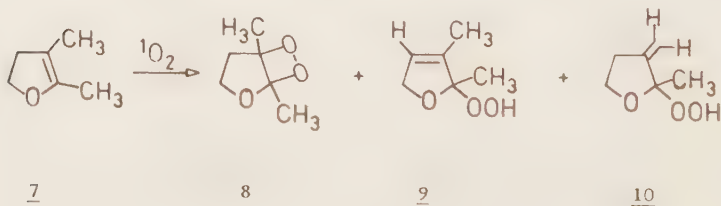


Abb. 11 : ^{13}C -NMR-Spektrum von 5 in CDCl_3 bei -38°C

II.2.3. 4,5-Dimethyl-2,3-dihydrofuran

Die Photooxygenierung von 4,5-Dimethyl-2,3-dihydrofuran 7 in einer mit Sauerstoff gesättigten 1:1-Mischung von $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ mit TPP als Sensibilisator und anschließende Kurzwegdestillation bei 0°C , 10^{-4} Torr ergibt das 1,2-Dioxetan 8 als gelbes Öl.



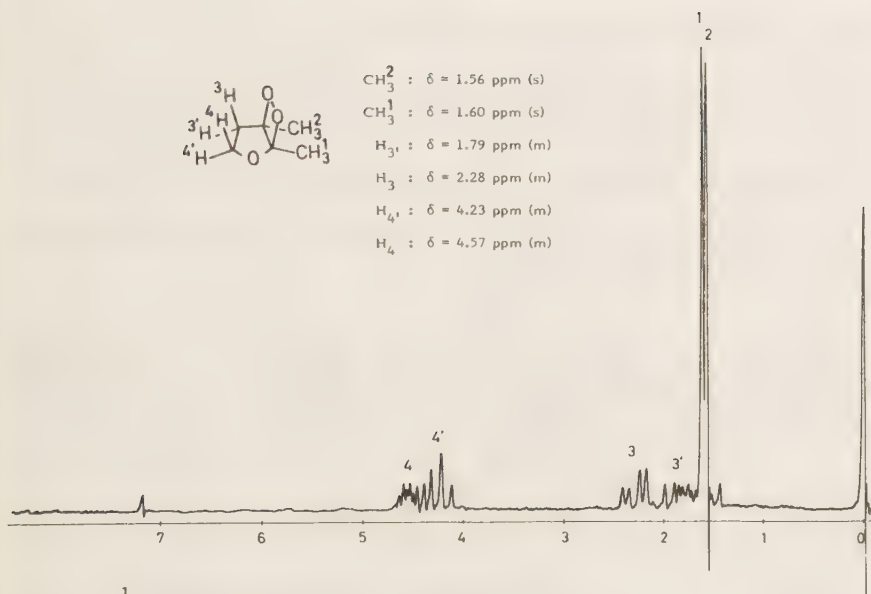


Abb. 12 : ^1H -NMR-Spektrum von **8** in CDCl_3 bei -34°C

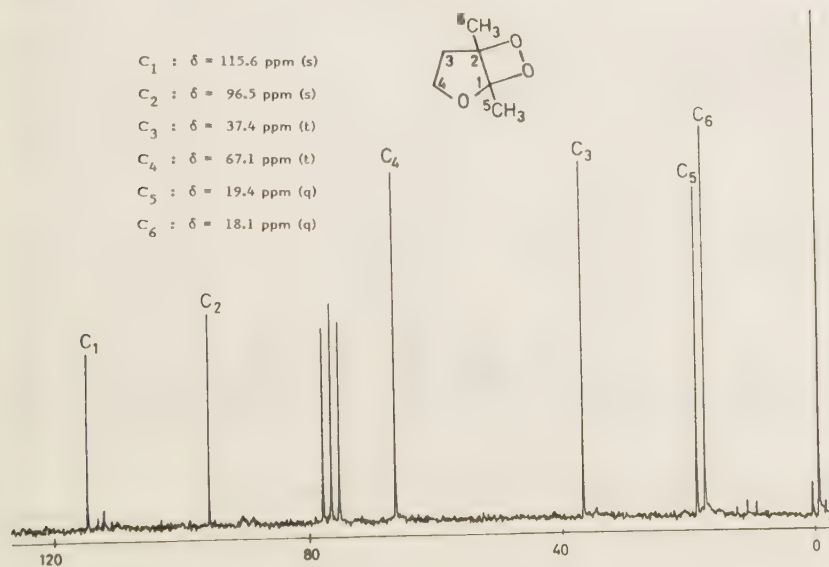


Abb. 13 : ^{13}C -NMR-Spektrum von **8** in CDCl_3 bei -32°C

II.2.4. 4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrofuran

Wird 4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrofuran **11** bei 13 °C in CH₃CN mit RB als Sensibilisator photooxygeniert, so läßt sich nach Aufnahme von genau einem Äquivalent Sauerstoff das 1,2-Dioxetan **12** durch Kurzwegdestillation bei 10 °C, 10⁻⁴ Torr als gelber Festkörper vom Zersetzungspunkt 10 °C isolieren. Die Allylhydroperoxide **13** und **14** verbleiben im Destillationsrückstand.

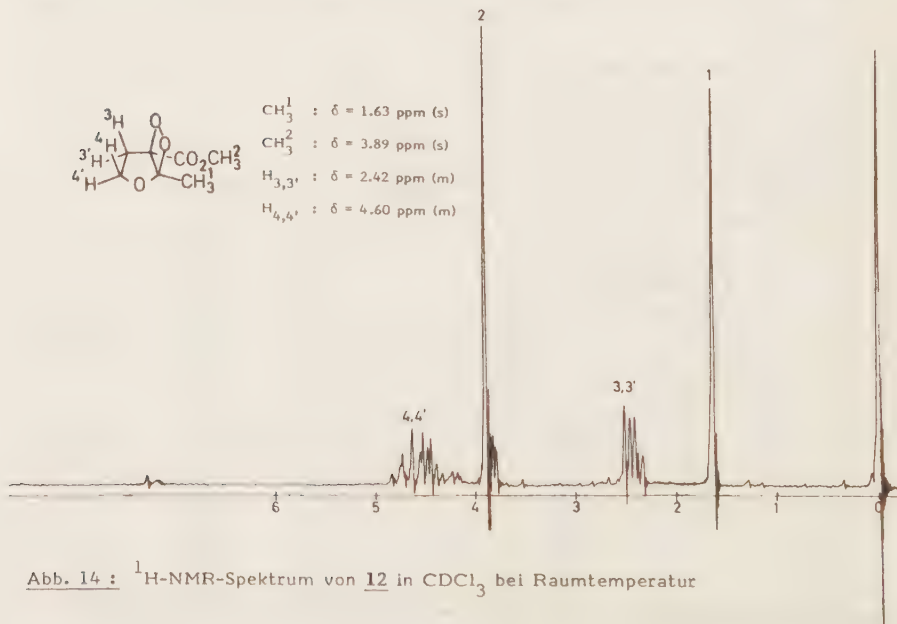
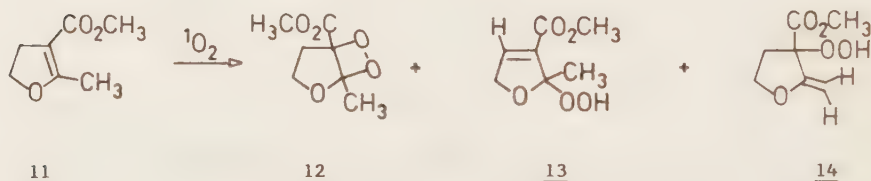


Abb. 14 : ¹H-NMR-Spektrum von **12** in CDCl₃ bei Raumtemperatur

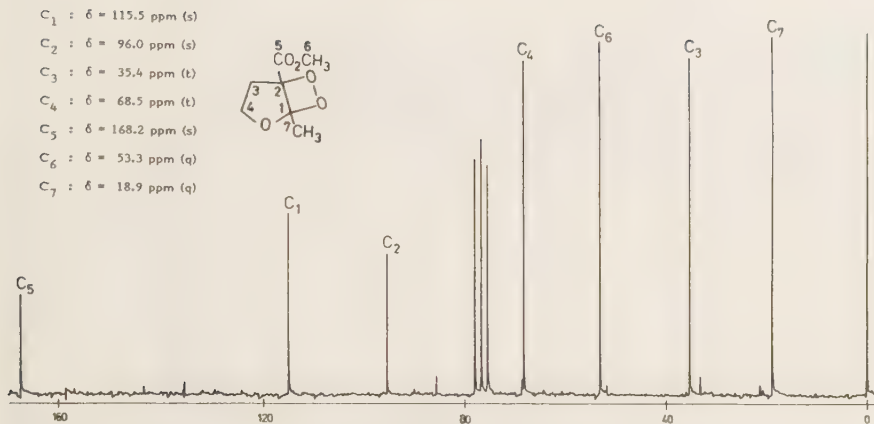
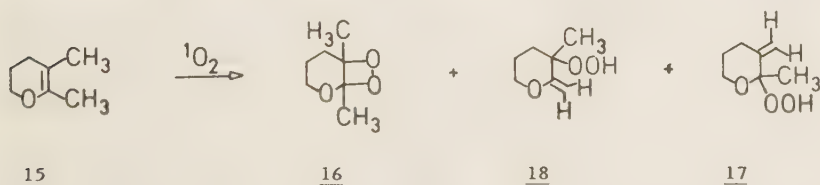
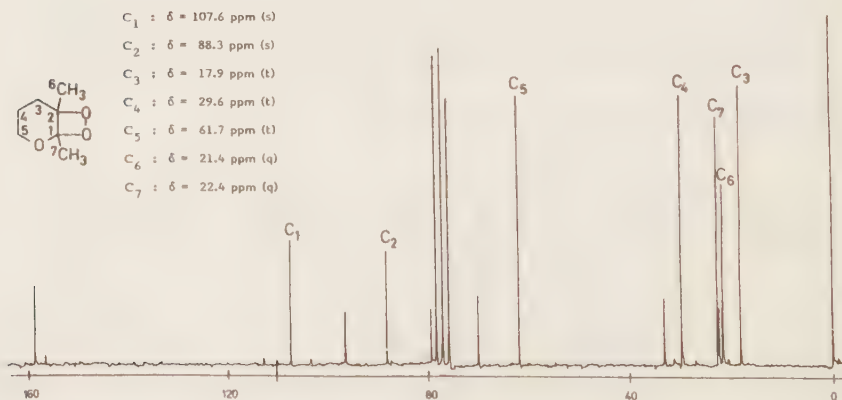
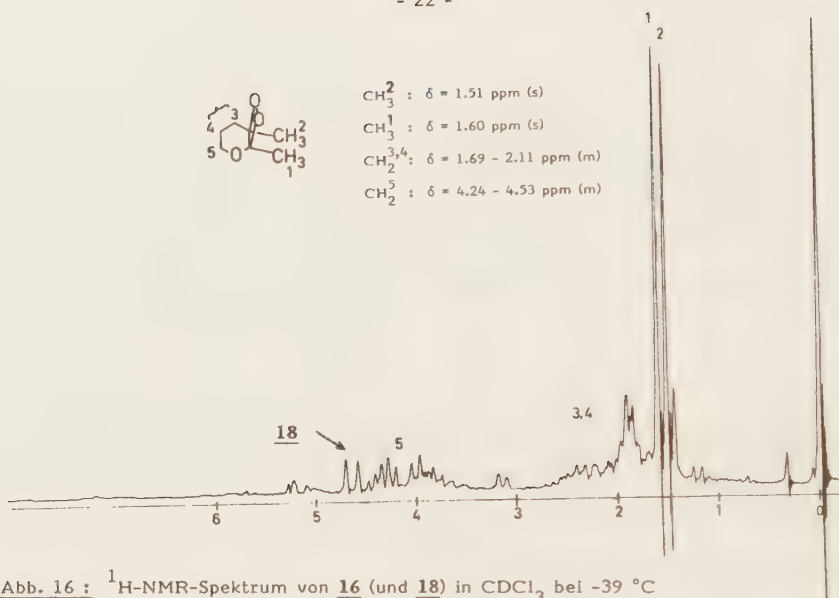


Abb. 15 : ^{13}C -NMR-Spektrum von 12 in CDCl_3 bei -23°C

II.2.5. 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyran

Photooxidation von 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyran 15 in einer mit Sauerstoff gesättigten 1:1-Mischung von $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ bei -78°C mit TPP als Sensibilisator und Kurzwegdestillation bei 0°C , 10^{-4} Torr ergibt das 1,2-Dioxetan 16 als grünlich-gelbes Öl. Im Destillationrückstand verbleibt der größte Teil der Allylhydroperoxide 17 und 18, die Trennung gelingt jedoch nicht vollständig.





II.2.6. Interpretation der NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren der 1,2-Dioxetane 2, 5, 8, 12 und 16 zeigen für die Ring-Kohlenstoffatome für 1,2-Dioxetane mit einem Heterosubstituenten typische chemische Verschiebungen zwischen 120 und 88 ppm⁴⁵⁾. Die teilentkoppelten Spektren stimmen mit dem Substitutionsmuster überein.

Nr.	C_1	C_2	R^1	R^2
<u>2</u>	107.4	88.6	H	H
<u>5</u>	114.3	90.4	CH_3	H
<u>8</u>	115.6	96.5	CH_3	CH_3
<u>12</u>	115.5	96.0	CH_3	CO_2CH_3
<u>16</u>	107.6	88.3	CH_3	CH_3

Tab. 3 : ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ -Werte in ppm) für C_1 und C_2 der 1,2-Dioxetane 2, 5, 8, 12 und 16

Während die ^{13}C -NMR-Spektren keine besonderen Eigenschaften besitzen, zeigen die ^1H -NMR-Spektren sehr charakteristische Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die Methylenprotonen $\text{H}_{3,3'}$ und $\text{H}_{4,4'}$. Sie sind bereits in den Ausgangsverbindungen magnetisch nicht äquivalent und bilden ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -System.

In den Dihydrofuran-Dioxetanen sind die Multipletts dieser Protonen auf Grund der eingeschränkten Flexibilität des bicyclischen Ringsystems noch stärker aufgespalten und weiter auseinandergezogen.

Mit Hilfe der Karplus-Gleichungen⁵⁴⁾ kann man bei bekannten vicinalen Kopplungskonstanten Rückschlüsse auf die Konformation der 1,2-Dioxetane ziehen.

Die Kopplungskonstanten von 1,2-Dioxetan 8 konnten aus gespreizten (5 Hz/cm bei 80 MHz) und entkoppelten Protonenresonanzspektren bei 200 MHz[#] und 400 MHz[#] berechnet werden, da sich das Spektrum höherer Ordnung ($\Delta\nu/J < 10$) bei 400 MHz zu einem erster Ordnung vereinfachte⁵⁵⁾.

	H ₄	H _{4'}	H ₃	H _{3'}
H ₄	4.57	-	-	-
H _{4'}	8.4	4.23	-	-
H ₃	5.2	0	2.28	-
H _{3'}	12.0	8.0	13.6	1.79

Tab. 4 : ¹H-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) von 8

Die geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{3,3'} = 13.6$ Hz und $^2J_{4,4'} = 8.4$ Hz liegen im normalen Bereich von sp³-Hybridorbitalen.

Auffällig ist dagegen die fehlende vicinale Kopplung $^3J_{3,4'}$. Im Rahmen der Meßgenauigkeit bedeutet dies einen Diederwinkel zwischen H₃ und H_{4'} von annähernd 90°.

Damit könnte eine stabile Konformation von 8 folgendermaßen aussehen :

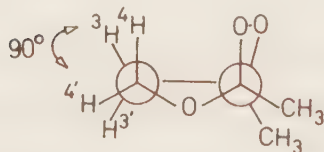
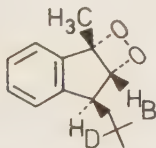


Abb. 18 : mögliche Konformation von 8

[#]) Das 200 MHz-Spektrum wurde im Anorganischen Institut der Universität München, das 400 MHz-Spektrum im Organischen Institut der Universität Würzburg aufgenommen.

In einem ähnlichen Beispiel konnten Foote et al.⁵⁶⁾ die sterische Anordnung der Substituenten auf Grund der fehlenden J_{BD} -Kopplung bestimmen.



Für die anderen Dihydrofuran-Dioxetane 2, 5 und 12 war es nicht möglich, 400 MHz--Protonenresonanzspektren zu messen. Die Multipletts der Methylenprotonen $H_{3,3'}$ und $H_{4,4'}$ (s.a. Abbildung 8, 10 und 14) weisen jedoch eine starke Ähnlichkeit mit denen von 8 auf. Es ist deutlich zu erkennen, daß hier ebenfalls die vicinale Kopplung $^3J_{3,4'}$ fehlt, so daß man davon ausgehen kann, daß 2, 5 und 12 in ähnlichen Konformationen wie 8 vorliegen (s.a. Abbildung 18).

Auf jeden Fall deutet die chemische Verschiebung der Protonen H_3 und H_4 nach tiefem Feld darauf hin, daß diese Protonen in Nachbarschaft zur O-O-Brücke des Dioxetan-Ringsystems stehen.

	H_4	$H_{4'}$	H_3	$H_{3'}$
H_4	4.72	-	-	-
$H_{4'}$	15.0 [§]	4.50	-	-
H_3	5.0 [#]	0 [#]	2.41	-
$H_{3'}$	12.0 [§]	8.0 [§]	14.5 [#]	1.84

Tab. 5 : 1H -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) von 2^{*)}

	H ₄	H ₄ '	H ₃	H ₃ '
H ₄	4.64	-	-	-
H ₄ '	17.0 [§]	4.38	-	-
H ₃	5.0 [#]	0 [#]	2.38	-
H ₃ '	3.0 [§]	8.0 [§]	14.0 [#]	2.00

Tab. 6 : ¹H-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) von 5^{*)}

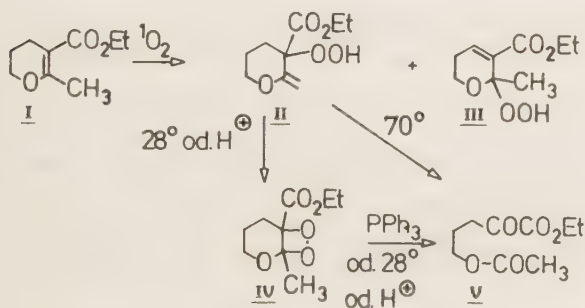
Für das 1,2-Dioxetan 12 konnten selbst aus gespreizten Spektren keine eindeutigen Kopplungskonstanten mehr berechnet werden. Der starke -I-Effekt der Estergruppe bewirkte eine Verschiebung der Signale von H_{3,3'} und H_{4,4'}, so ineinander, daß zwischen den einzelnen Protonen nicht mehr unterschieden werden konnte. Aus der Ähnlichkeit der Multipletts wurde jedoch auf eine 8 vergleichbare Konformation geschlossen.

Das ¹H-NMR-Spektrum von 16 weist keinerlei Besonderheiten auf, zumal die Multipletts der Methylenprotonen 3 und 4 zusammenfallen und somit Kopplungskonstanten nicht mehr zuzuordnen sind. Die 5-Methylenprotonen sind entsprechend ihrer Nachbarschaft zum Sauerstoffatom tieffeldverschoben. Das 1,2-Dioxetan 16 war zudem nicht vollständig von den Allylhydroperoxiden 17 und 18 zu trennen, so daß auf eine genauere Interpretation des ¹H-NMR-Spektrums verzichtet wurde.

*) die mit ' # ' bezeichneten Kopplungskonstanten ²J_{3,3'}, ³J_{3,4} und ³J_{3,4'} waren aus dem gespreizten Teilbereich (5Hz/cm bei 80 MHz) von H_{3,3'} eindeutig zu berechnen.

die mit ' § ' gekennzeichneten Kopplungen wurden analog 8 zugeordnet. Diese Werte sind demnach spekulativ.

Y.-Y. Chen et al.⁵⁷⁾ fanden bei der sensibilisierten Photooxygenierung von 6-Methyl-5-carboethoxy-3,4-dihydro-2H-pyran I als Primärprodukte die Allylhydroperoxide II und III, von denen II bei Raumtemperatur oder unter Säurekatalyse zum 1,2-Dioxetan IV umlagern sollte.



Die Allylhydroperoxide II und III wurden bei Raumtemperatur durch Säulenchromatografie isoliert und durch 1H -NMR-Spektroskopie, bzw. durch CH-Analyse, nachgewiesen. Mit II wurde dann die Umlagerung zu IV 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Aus der Publikation geht allerdings nicht hervor, wie das 1,2-Dioxetan IV isoliert wurde und charakteristische Nachweise - z.B. Chemilumineszenz, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren o.ä. - wurden nicht beschrieben.

Die Existenz von IV wurde aufgrund eines 1H -NMR-Signals für die 6-Methylgruppe ($\delta=1.57$ ppm) angenommen. In diesem Bereich treten jedoch zusätzlich die Signale mehrerer Methylenprotonen auf.

Die Reaktion von IV mit Triphenylphosphin zu V ist ungewöhnlich, da normalerweise Epoxide als Reaktionsprodukte entstehen (s.a. Kapitel III.2.).

Nachdem weitergehende Informationen nicht vorlagen, wurde überprüft, ob bei den Produkten der sensibilisierten Photooxygenierungen der strukturverwandten Verbindungen 11 und 15 ebenfalls solche Umlagerungen möglich sind.

11 reagierte mit $^1\text{O}_2$ in CCl_4 hauptsächlich zu den Allylhydroperoxiden 13 (83%) und 14 (14%). Beim Stehenlassen bei Raumtemperatur oder Erwärmen auf 30°C konnten keine Hinweise auf eine Umlagerung zum 1,2-Dioxetan 12 erhalten werden. Nur eine Änderung der Lösungsmittelpolarität bewirkte eine - geringfügige - Zunahme des Dioxetananteils.

Das Allylhydroperoxid 13 spaltete bei Raumtemperatur H_2O_2 unter Bildung des Furans 55 ab.

Ebenfalls keine Übereinstimmung mit I ergab sich für die Abhängigkeit der Produktverteilung für 11 und 15 von der Solvenspolarität. Die II analogen Allylhydroperoxide 14 und 18 bildeten sich in jedem Lösungsmittel relativ konstant zu ca. 10% (14) und ca. 55% (18) (vgl. Kapitel IV), während der Anteil von II von 10% in Benzol auf 65% in Acetonitril anstieg.

Bei Tieftemperaturbelichtungen von 11 und 15 in $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ konnte gleichfalls keine Änderung der Produktverteilung beobachtet werden, d.h. die 1,2-Dioxetane 12 und 16 sind eindeutige Primärprodukte der Photooxygenierung.

Die Allylhydroperoxide 17 und 18 zerfielen zwar beide unter Hock-Bindungsspaltung zum Dioxetanzerfallsprodukt 42, aber eine zwischenzeitliche Zunahme von 1,2-Dioxetan 16 konnte bei Raumtemperatur nicht nachgewiesen werden.

Die Photooxygenierung von Dihydropyran I wurde von uns nicht untersucht. Ohne weitergehende Informationen kann das ungewöhnliche Reaktionsverhalten dieser Verbindung nicht beurteilt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen 11 und 15 reagierten jedoch nicht in analoger Weise.

II.3. Photooxygenierung von Dihydrothiophenen und 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-thio- pyran

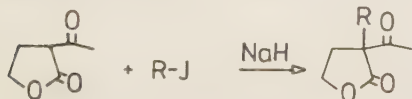
Bis 1982 waren Schwefel-substituierte 1,2-Dioxetane unbekannt; sie wurden jedoch als labile Zwischenstufen bei der sensibilisierten Photooxygenierung von Thioenolethern seit längerem postuliert⁵⁸⁾. Seither konnten fünf dieser 1,2-Dioxetane in Lösung durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie⁵⁰⁻⁵³⁾ nachgewiesen werden.

In dieser Arbeit gelang es, durch molekulare Destillation drei Schwefel-substituierte 1,2-Dioxetane in Substanz zu isolieren.

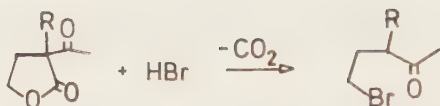
Die Ausgangsverbindungen 4,5-Dimethyl-2,3-dihydrothiophen, 4-Ethyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen und 4-Isopropyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen wurden bislang noch nicht in der Literatur beschrieben. Die entsprechenden spektroskopischen und analytischen Daten sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

II.3.1. Darstellung der substituierten 2,3-Dihydrothiophene

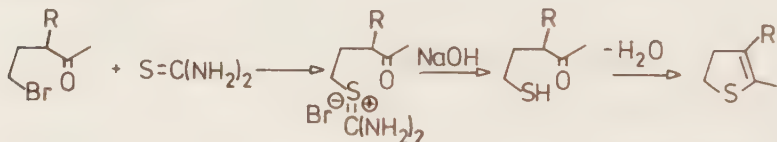
Die Synthese folgt im Prinzip bekannten Reaktionswegen. Der erste Schritt besteht in einer Alkylierung von α -Aceto- γ -butyrolacton bei 65 °C und destillativer Isolierung des Produkts⁵⁹⁾ (Ausbeute ca. 86%).



Anschließend wird HBr addiert und unter den Reaktionsbedingungen gleichzeitig CO_2 eliminiert und das lichtempfindliche Produkt in einer Wasserdampfdestillation entfernt. Eine andere Variante dieser Reaktion besteht im Stehenlassen der alkylierten Lactone mit 47%iger HBr über Nacht bei Raumtemperatur, wobei ebenfalls CO_2 abgespalten wird. Der pH-Wert wird dann mit K_2CO_3 auf 4-5 eingestellt und das Produkt mit Ether extrahiert und destilliert⁶⁰⁾ (Ausbeuten beider Varianten ca. 56%).

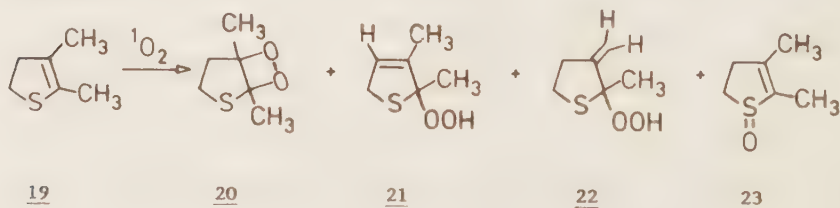


Die 5-Brom-2-pentanone werden mit Thioharnstoff in Wasser ca. 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt und ohne Isolierung der Isothiuroniumsalze mit NaOH in die Mercaptane überführt. Diese werden ausgeethert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die anschließende Destillation (bis 50 Torr) ergibt unter Wasserabspaltung die gewünschten 2,3-Dihydrothiophene. Die Reinigung erfolgt durch wiederholte Vigreux-Destillationen (Ausbeute 30 - 60%).

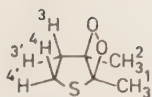


II.3.2. 4,5-Dimethyl-2,3-dihydrothiophen

Die Photooxygenierung von 4,5-Dimethyl-2,3-dihydrothiophen 19 mit TPP bei -78°C in einer mit Sauerstoff gesättigten 1:1-Mischung von $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ führt zu folgenden Produkten :



Das 1,2-Dioxetan 20 läßt sich durch Kurzwegdestillation bei 0°C , 10^{-4} Torr als gelbes Öl isolieren. Die Allylhydroperoxide und das Sulfoxid verbleiben im Destillationsrückstand.



- CH_3^1 : $\delta = 1.61 \text{ ppm (s)}$
 CH_3^2 : $\delta = 1.79 \text{ ppm (s)}$
 H_3 : $\delta = 1.98 \text{ ppm (m)}$
 H_3 : $\delta = 2.45 \text{ ppm (m)}$
 H_4 : $\delta = 2.98 \text{ ppm (m)}$
 H_4 : $\delta = 3.71 \text{ ppm (m)}$

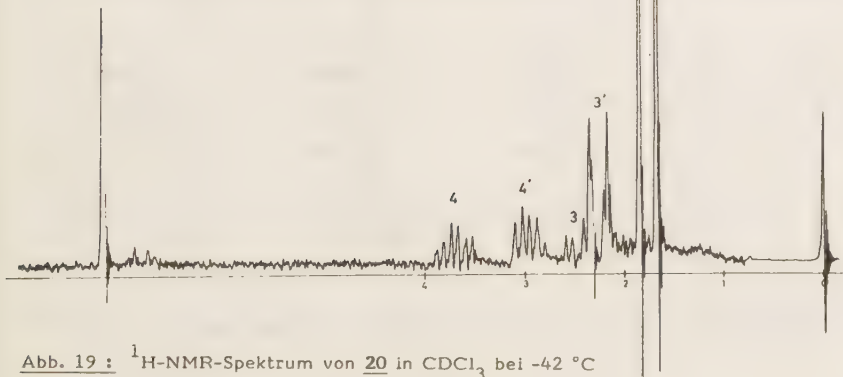
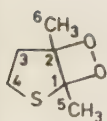


Abb. 19 : ^1H -NMR-Spektrum von 20 in CDCl_3 bei -42°C



- C_1 : $\delta = 106.8 \text{ ppm (s)}$
 C_2 : $\delta = 98.8 \text{ ppm (s)}$
 C_3 : $\delta = 30.4 \text{ ppm (t)}$
 C_4 : $\delta = 43.1 \text{ ppm (t)}$
 C_5 : $\delta = 21.2 \text{ ppm (q)}$
 C_6 : $\delta = 19.8 \text{ ppm (q)}$

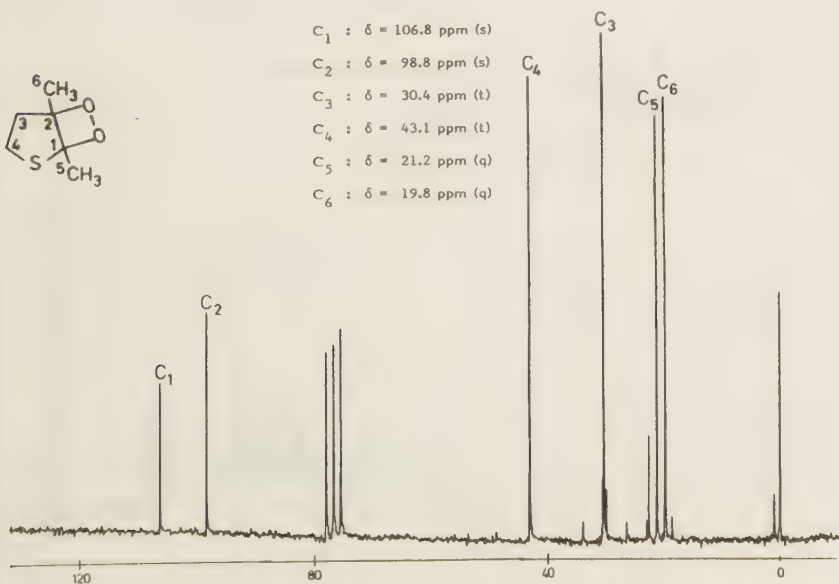
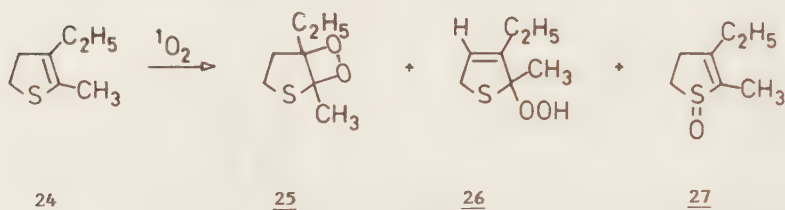


Abb. 20 : ^{13}C -NMR-Spektrum von 20 in CDCl_3 bei -32°C (mit Spuren des Zerfallsprodukts 43, s. Abbildung 28, S.39)

II.3.3. 4-Ethyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen

Die Photooxidation von 4-Ethyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen 24 in einer mit Sauerstoff gesättigten 1:1-Mischung von $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ bei -78°C mit TPP und anschließende Kurzwegdestillation bei 0°C , 10^{-4} Torr ergibt das 1,2-Dioxetan 25 als gelbes Öl.



Das Allylhydroperoxid 26 und das Sulfoxid 27 verbleiben im Destillationsrückstand.

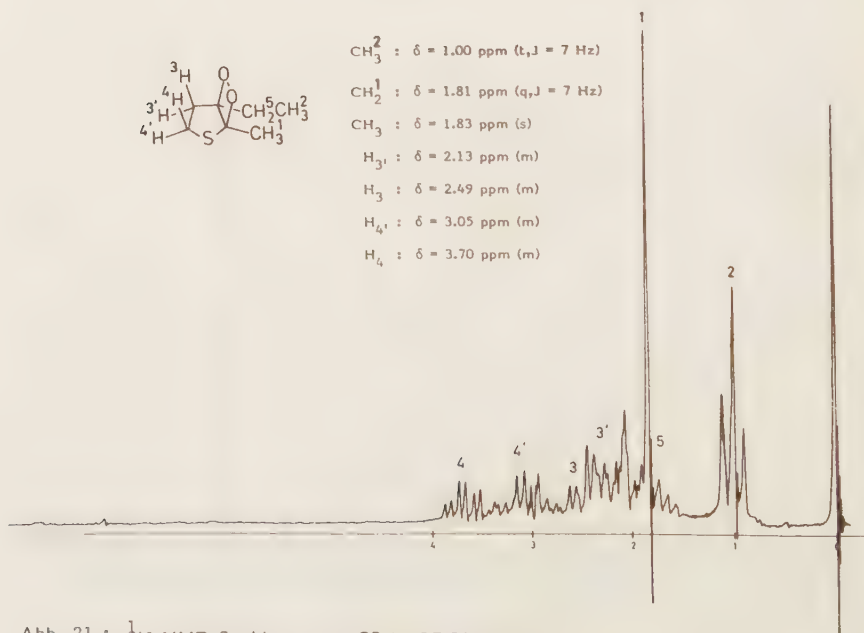


Abb. 21 : ^1H -NMR-Spektrum von 25 in CDCl_3 bei -34°C

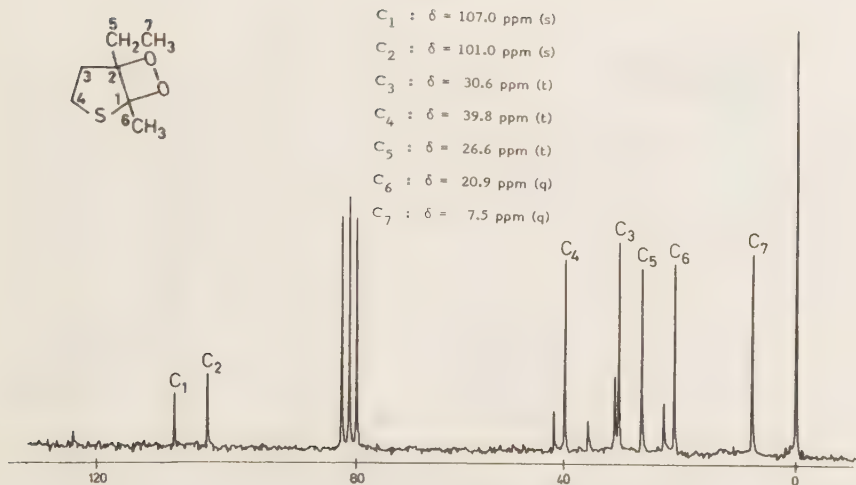
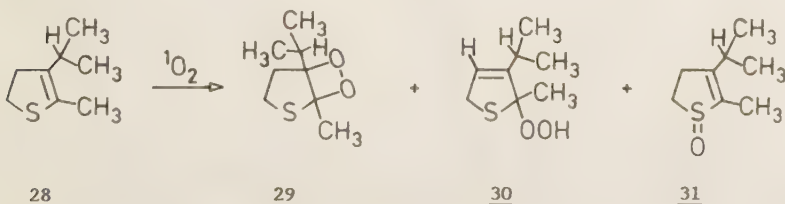


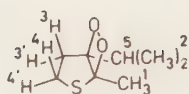
Abb. 22 : ^{13}C -NMR-Spektrum von 25 in CDCl_3 bei -40°C (mit Spuren des Zerfallsprodukts 44)

II.3.4. 4-Isopropyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen

Photooxygeniert man 4-Isopropyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen 28 in einer mit Sauerstoff gesättigten 1:1-Mischung von $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ bei -78°C mit TPP als Sensibilisator, so läßt sich das 1,2-Dioxetan 29 nach Kurzwegdestillation bei 0°C , 10^{-4} Torr als gelbes Öl isolieren.



Im Destillationsrückstand verbleiben das Allylhydroperoxid 30 und das Sulfoxid 31, wobei 30 teilweise mit überdestilliert.



CH_3^2 : $\delta = 0.93$ ppm ($d, J = 7$ Hz)

CH_3^1 : $\delta = 1.88$ ppm (s)

$\text{H}_{3'}$: $\delta = 2.05$ ppm (m)

H_3 : $\delta = 2.25$ ppm (m)

$\text{H}_{4'}$: $\delta = 3.09$ ppm (m)

H_4 : $\delta = 3.68$ ppm (m)

H_5 : $\delta = 2.75$ ppm (m)

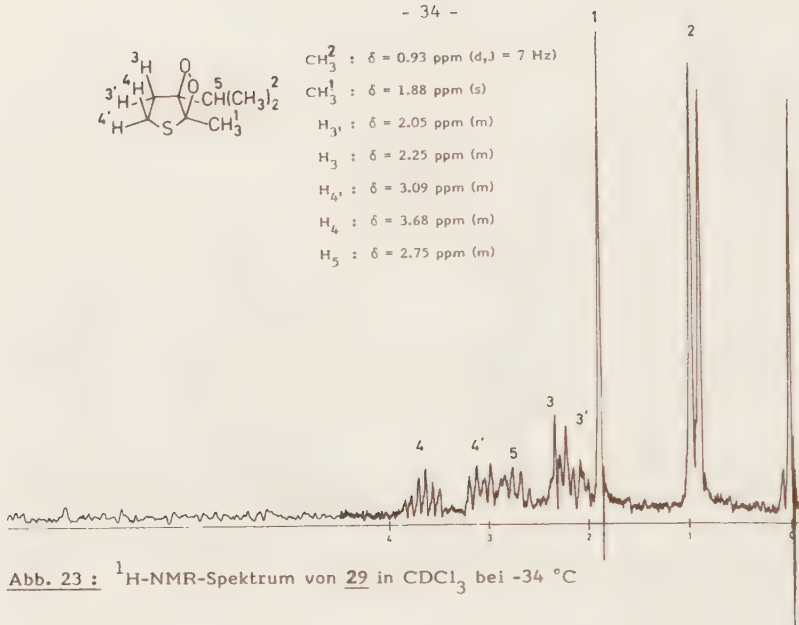
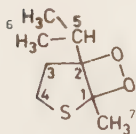


Abb. 23 : ^1H -NMR-Spektrum von 29 in CDCl_3 bei -34 °C



C_1 : $\delta = 106.6$ ppm (s)

C_2 : $\delta = 103.2$ ppm (s)

C_3 : $\delta = 31.1$ ppm (t)

C_4 : $\delta = 34.7$ ppm (t)

C_5 : $\delta = 30.1$ ppm (d)

C_6 : $\delta = 21.0$ ppm (q)

C_7 : $\delta = 17.3$ ppm (q)

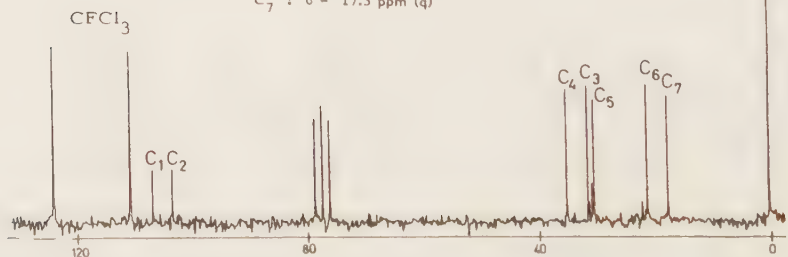


Abb. 24 : ^{13}C -NMR-Spektrum von 29 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC1}_3$ bei -40 °C

II.3.5. 4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrothiophen

Die Photooxygenierung von 4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrothiophen 32 in mit Sauerstoff gesättigten Lösungen mit TPP als Sensibilisator führte bei mehreren Versuchen zu einem Produktgemisch, das sich weder destillativ noch säulenchromatografisch trennen ließ.

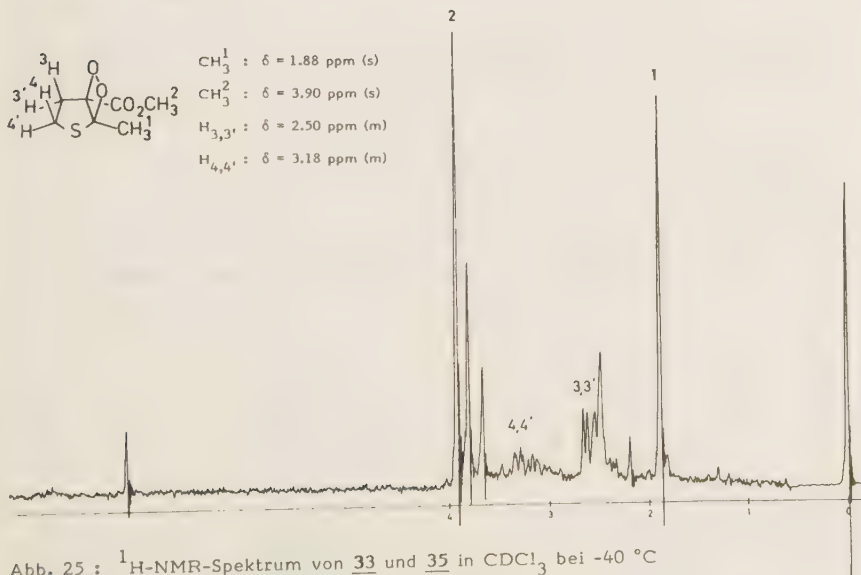
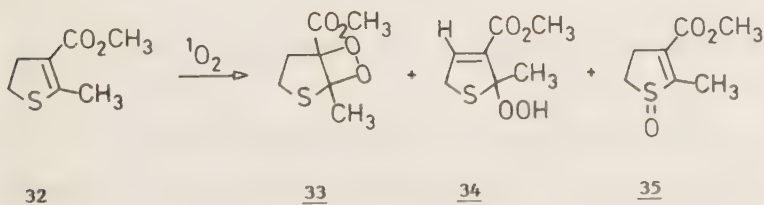


Abb. 25 : 1H -NMR-Spektrum von 33 und 35 in $CDCl_3$ bei -40 °C

II.3.6. 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran

Die Photooxygenierung von 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran 36 ergab weder bei tiefen Temperaturen noch bei Raumtemperatur das gewünschte 1,2-Dioxetan.

In den ^1H -NMR-Spektren einer Reihe von Belichtungen von 36 in verschiedenen Lösungsmitteln (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CH_3OH) bei -78°C ließen sich weder 36 noch die erwarteten Allylhydroperoxide oder das 1,2-Dioxetan beobachten. Die ^1H -NMR-Spektren dieser Lösungen entsprachen in allen Details dem von 37, das unabhängig synthetisiert werden konnte.

Da die Allylhydroperoxide 17 und 18 der analogen Sauerstoffverbindung 15 über eine Hock-Bindungsspaltung⁶¹⁾ zum Zerfallsprodukt 42 des 1,2-Dioxetans 16 umlagerten, liegt die Vermutung nahe, daß bei der Belichtung von 36 die entsprechenden Allylhydroperoxide ebenfalls der Hock-Spaltung unterliegen. In diesem Fall allerdings schon unter Reaktionsbedingungen, unter denen 16 - 18 noch beobachtet werden konnten.

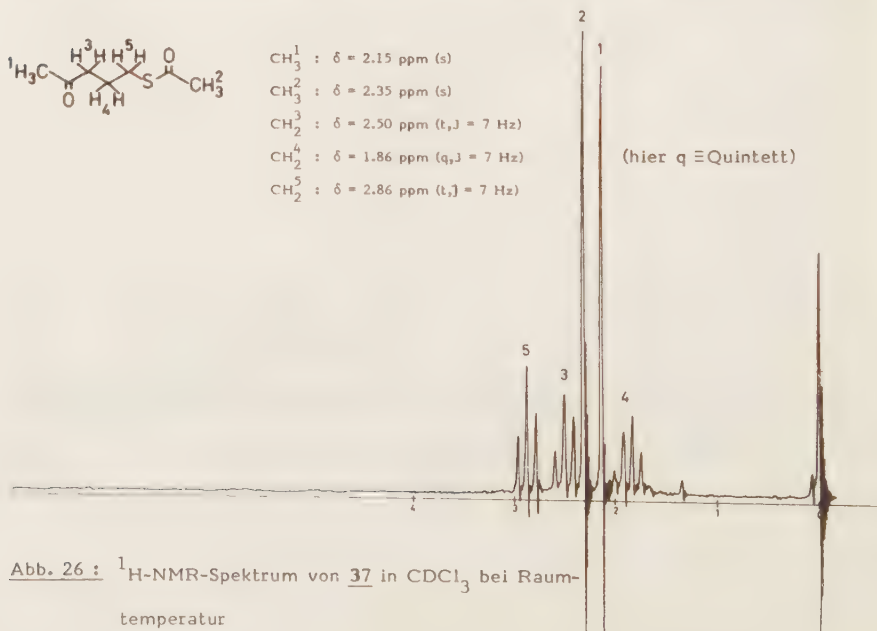


Abb. 26 : ^1H -NMR-Spektrum von 37 in CDCl_3 bei Raumtemperatur

II.3.7. Interpretation der NMR-Spektren

Die Kohlenstoffatome C_1 und C_2 der S-substituierten 1,2-Dioxetane 20, 25 und 29 zeigen typische chemische Verschiebungen zwischen 110 und 90 ppm⁵¹⁾⁵²⁾. Mit Hilfe der teilkoppelten Spektren konnten die Einzelsignale zugeordnet werden.

Nr.	C_1	C_2	R^1	R^2
<u>20</u>	106.8	98.8	CH_3	CH_3
<u>25</u>	107.0	101.0	CH_3	C_2H_5
<u>29</u>	106.6	103.2	CH_3	$i-C_3H_7$

Tab. 7 : ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen für C_1 und C_2 der 1,2-Dioxetane 20, 25 und 29

Im Gegensatz zu den Dihydrofuran-Dioxetanen weisen die 1H -NMR-Spektren von 20, 25 und 29 abweichende Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten auf. Die Methylenprotonen 3 und 4 sind aber gleichfalls magnetisch nicht äquivalent, so daß auch hier Spektren höherer Ordnung resultieren (AA'BB').

Die Unterschiede sind am besten im 1H -NMR-Spektrum von 20 zu erkennen, da in diesem Fall die Multipletts der Methylenprotonen $H_{3,3'}$ und $H_{4,4'}$ nicht von anderen Signalen überdeckt werden.

	H_4	$H_{4'}$	H_3	$H_{3'}$
H_4	3.71	-	-	-
$H_{4'}$	12.0 ^{*)}	2.98	-	-
H_3	5.0 ^{*)}	6.0 ^{*)}	2.45	-
$H_{3'}$	11.5 ^{*)}	6.5 ^{*)}	14.5 ^{*)}	1.98

Tab. 8 : 1H -NMR-chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 20 ^{*)}

*) Zuordnung und Werte der Kopplungskonstanten sind spekulativ, da nur gespreizte Spektren (5 Hz/cm bei 80 MHz) vorlagen.

Die vicinale $^3J_{3,4'}$ -Kopplung beträgt bei 20 ca. 6.0 Hz, so daß man hier davon ausgehen kann, daß H_3 und $H_{4'}$, nicht wie bei den O-substituierten 1,2-Dioxetanen mit einem Diederwinkel von 90° aufeinander stehen.

Wie Dreiding-Modelle zeigen, bedingt das im Vergleich zum Sauerstoffatom wesentlich größere Schwefelatom eine höhere Ringflexibilität, so daß die Diederwinkel der Methylenprotonen $H_{3,3'}$ und $H_{4,4'}$ andere Werte als 90° einnehmen können und alle vicinalen Kopplungen beobachtet werden können.

Die geringere thermische Stabilität der S-substituierten 1,2-Dioxetane (s.a. Kapitel III) weist ebenfalls darauf hin, daß das bicyclische Ringsystem bevorzugt in einer relativ verdrehten Konformation (bezüglich des Dioxabicyclobutangerüsts) vorliegt. So trägt zwar einerseits das Fünfringsystem enorm zur Stabilität der S-substituierten 1,2-Dioxetane bei, andererseits sind sie instabiler als die entsprechenden O-substituierten 1,2-Dioxetane. Der Grundzustand scheint damit eine Konformation zu besitzen, die derjenigen des Übergangszustands des Zerfalls angenähert ist.

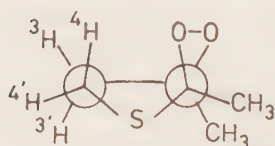


Abb. 27 : mögliche Konformation von 20

Die große Ähnlichkeit der 1H -NMR-Spektren von 25 und 29 mit dem von 20, besonders im Bereich der Protonen $H_{4,4'}$, berechtigt zu der Annahme, daß sie auch vergleichbare Konformationen einnehmen.

Dem 1H -NMR-Spektrum der sensibilisierten Photooxygenierung von 32 kann man zwar durch Vergleich mit dessen Sauerstoff-Analogen Hinweise auf das Vorliegen eines 1,2-Dioxetans entnehmen, da sich das Produktgemisch jedoch auf keine Weise trennen ließ, wurde auf weitere Untersuchungen dieser Verbindung verzichtet.

Die geringere Stabilität von S-substituierten 1,2-Dioxetanen wurde auch bei der Photooxygenierung von 2,3-Dihydrothiophen, 5-Methyl-2,3-dihydrothiophen, 3,4-Dihydro-2H-thiopyran und von 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran 36 deutlich. Auch bei tiefen Temperaturen gelang es in keinem Fall, 1,2-Dioxetane oder Allylhydroperoxide ^1H -NMR-spektroskopisch nachzuweisen.

Durch unabhängige Synthese konnten nur die entsprechenden Sulfoxide und für 36 das Zerfallsprodukt 37 identifiziert werden.

1,2-Dioxetane sind in den meisten Fällen thermisch nicht belastbare Verbindungen, daher gestaltet sich ihr Nachweis mit den üblichen analytischen Methoden immer etwas schwierig.

Abgesehen von den Tieftemperatur-NMR-Spektren, die in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten ⁽⁴⁵⁾ die vorgeschlagenen Strukturen unterstützen, wiesen alle 1,2-Dioxetane die für sie charakteristische gelbe Farbe auf und ergaben einen positiven KJ-Peroxid-Test ⁽⁴⁵⁾.

Die auffallendste Eigenschaft von 1,2-Dioxetanen ist es jedoch, beim Zerfall in Carbo-nylfragmente Licht zu emittieren.

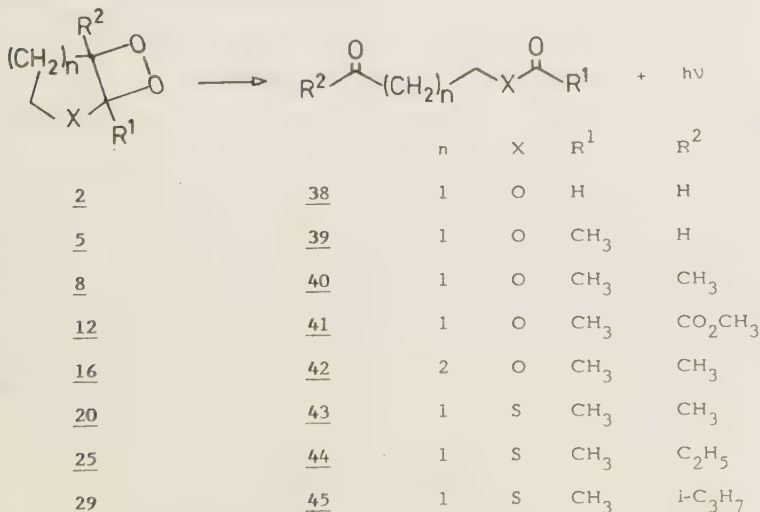


Abb. 28 : Thermolyseprodukte der 1,2-Dioxetane

Mit Fluoreszenzfarbstoffen wie z.B. 9,10-Dibromanthracen (DBA) kann die oft schwache direkte Chemilumineszenz gut sichtbar gemacht werden. Alle hier beschriebenen 1,2-Dioxetane zeigten beim Zerfall in Gegenwart von DBA eine intensive blaue Fluoreszenz.

Die Messung der Singulett- und Triplett-Quantenausbeuten sowie der Zerfallskinetik ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

Durch Spaltung der C-C-Bindung und der O-O-Bindung resultieren die Carbonylverbindungen 38 - 45, deren spektroskopische und analytische Daten mit unabhängig synthetisiertem Material völlig übereinstimmen (s. experimenteller Teil).

Die S-substituierten 1,2-Dioxetane zerfielen - besonders in stark verdünnter Lösung - zwar auch bis zu 90% zu den Carbonylverbindungen 43 - 45, jedoch traten bis zu 10% nicht identifizierbare Nebenprodukte auf, die wahrscheinlich auf C-S-Bindungsspaltung und daraus folgenden Reaktionen⁵⁸⁾ zurückzuführen sind.

III. Reaktionen der 1,2-Dioxetane

III.1. Zerfallsreaktionen

III.1.1. Einführung

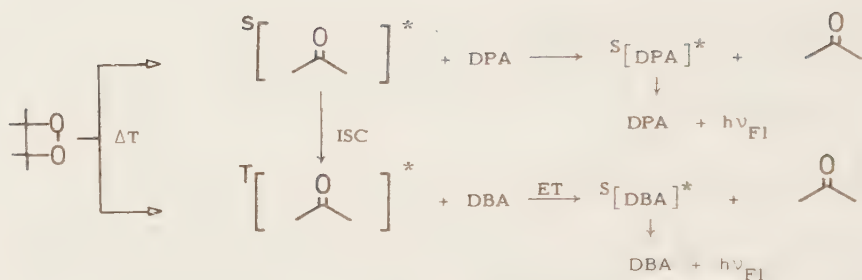
Wie schon erwähnt, können 1,2-Dioxetane - und α -Peroxylactone - bei der Thermolyse elektronisch angeregte Carbonylprodukte erzeugen. Deshalb werden sie immer wieder als "hyperenergetic molecules" ⁴⁵⁾ oder als "Äquivalente angeregter Zustände" ⁶²⁾ bezeichnet.

Die Aktivierungsenergien von 1,2-Dioxetanen liegen zwischen 20 - 30 kcal/mol und die Reaktionsenergien zwischen 69 - 90 kcal/mol ⁴⁵⁾. Die Reaktionsenergie des Zerfalls ist also ausreichend, eine der beiden entstehenden Carbonylfunktionen elektronisch anzuregen (70 - 85 kcal/mol).

Das Ungewöhnliche daran ist aber, daß diese Moleküle ihre überschüssige Energie nicht strahlungslos an die Umgebung abführen, sondern einen diabatischen Übergang bevorzugen und unter Chemilumineszenz zerfallen.

Ein weiteres überraschendes Phänomen ist die favorisierte direkte Bildung von Triplett-angeregten Carbonylprodukten, d.h., ein spin-verbotener Prozess läuft mit einer höheren Wahrscheinlichkeit ab als ein spin-erlaubter ($\Phi_T^*/\Phi_S^* = 10 - 100$) ²⁸⁾.

Von den verschiedenen Möglichkeiten, die Quantenausbeuten der Triplett- und Singulett-angeregten Zustände zu bestimmen ⁴⁶⁾, greift man am besten auf die indirekte Methode zurück, bei der eine Energieübertragung von den angeregten Zuständen auf einen Akzeptor bekannter Quantenausbeute stattfindet. Dabei haben sich besonders 9,10-Diphenylanthracen (DPA) zur Bestimmung von Φ^S und 9,10-Dibromanthracen (DBA) zur Bestimmung von Φ^T bewährt.



Durch den Schweratomeffekt wird die Spin-Bahn-Kopplung zwischen Triplett-Carbonyl und Singulett-DBA erleichtert und die Energieübertragung ermöglicht.

Beide Quantenausbeuten werden unter Stern-Volmer-Bedingungen durch Extrapolation auf unendliche Farbstoffkonzentrationen bestimmt ($\phi_{F1}^{DBA}=0.20^{63}$, $\phi_{F1}^{DPA}=1.00$).

Die Aktivierungsparameter des Zerfalls werden im allgemeinen durch zwei voneinander unabhängige Methoden ermittelt.

Es wird die Abnahme der direkten oder der DBA-sensibilisierten Chemilumineszenz mit der Zeit bei einer bestimmten Temperatur gemessen und die Aktivierungsenergie aus einem Arrhenius-Plot der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung berechnet.

Außerdem wird die Aktivierungsenergie häufig noch über die Temperatursprung-Methode (Änderung der Intensität der Chemilumineszenz mit der Temperatur) bestimmt.

Die Quantenausbeuten der angeregten Triplett- und Singulett-Zustände und die Aktivierungsparameter des Zerfalls von 1,2-Dioxetanen ermöglichen es, Rückschlüsse auf den Zerfallsmechanismus zu ziehen.

III.1.2. Aktivierungs- und Chemilumineszenzparameter der 1,2-Dioxetane 8 und 20 §)

Die Berechnung der Aktivierungs- und Chemilumineszenzparameter des Zerfalls der 1,2-Dioxetane 8 und 20 führte zu folgenden Ergebnissen (s.a. Anhang I und experimenteller Teil) :

1,2-Dioxetan	$E_a^{a)}$ [kcal/mol]	$\Delta H^\ddagger b)$ [kcal/mol]	$\Delta G^\ddagger c)$ [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger c)$ [cal/mol K]	ϕ^T (%)	ϕ^S (%)	ϕ^T/ϕ^S
<u>8</u>	28.9±1.1	28.1±1.1 28.3±0.6 ^{d)}	28.1±1.0 28.1±1.0 ^{d)}	0.3±3.0 -0.1±1.2 ^{d)}	3.2 ±0.5	0.39 ±0.06	~10
<u>20</u>	20.0±0.8	19.4±0.8	22.7±1.2	-9.2±2.5	0.002	<10 ⁻⁵	>100

Tab. 9 : Aktivierungs- und Chemilumineszenzparameter des Zerfalls von 8 und 20

a) nach $\ln k = \ln A - E_a/RT$

b) nach $\ln (k/T) = \ln (k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/RT$

c) bei 343 K

d) nach der Temperatursprung-Methode berechnet

§) Die Aktivierungs- und Chemilumineszenzparameter der 1,2-Dioxetane 8 und 20 wurden von Dr.A.Griesbeck im Arbeitskreis von Prof.W.Adam, Würzburg, bestimmt.

Sowohl die Arrhenius- als auch die Eyring-Korrelationen ergeben nahezu gleiche Werte für Aktivierungsenergien und -enthalpien. 8 und 20 zeigen einen Unterschied von ca. 9 kcal/mol in den Aktivierungsenergien. Dies bestätigt den vorher nur qualitativen Eindruck, daß 20 wesentlich instabiler als 8 ist, nunmehr quantitativ.

Im Vergleich der freien Aktivierungsenergien ist 8 nur noch um ca. 5 kcal/mol stabiler als 20, was auf den großen Unterschied der Aktivierungsentropien von ca. 9.5 e.u. zwischen 8 und 20 zurückzuführen ist.

Die Triplett- und Singulett-Quantenausbeuten von 8 sind etwa 10^3 bis 10^4 -mal größer als diejenigen von 20. Das Verhältnis beider Quantenausbeuten zueinander von ~ 10 für 8 und >100 für 20 zeigt ebenfalls große Unterschiede.

Die Unterschiede zwischen den aus der Temperatursprung-Methode und der isothermen Kinetik⁶⁴⁾ berechneten Aktivierungsparametern von 8 sind nur geringfügig. Zusammen mit der niedrigen Aktivierungsentropie von etwa 0 cal/mol K ist dies ein Beweis dafür, daß keine katalytischen Zersetzungsprozesse mit dem unimolekularem Zerfall konkurrieren.

Ein Vergleich der $\Delta G^\ddagger$ -Werte einer homologen Reihe von 1,2-Methyl-substituierten 1,2-Dioxetanen⁶⁵⁾ und Fünfring- und Sechsring-1,2-Dioxetanen zeigt eine deutliche Zunahme der Stabilität um ca. 1 kcal/mol pro zusätzlicher Methylgruppe. Weiterhin fällt auf, daß Cyclohexan-Dioxetane gegenüber Cyclopentan-Dioxetanen um ca. 2 kcal/mol weniger stabil sind. Vermutlich ist dies auf eine stärkere Verdrillung der Cyclohexan-Dioxetane zurückzuführen, wie schon einfache Betrachtungen an Dreiding-Modellen bestätigen.

$\Delta G_{293}^\ddagger$ [kcal/mol]		$\Delta G_{293}^\ddagger$ [kcal/mol]	
	22.5 ^{66a)}		24.7 ^{66a)}
	23.4 ^{66b)}		25.3 ^{66b)}
	24.5 ⁶⁷⁾		~26 (abgeschätzt)

Obwohl numerische Daten nicht vorliegen, läßt sich die im Vergleich zum Dihydrofuran-Dioxetan 8 geringere Stabilität des Dihdropyran-Dioxetans 16 ebenso verstehen.

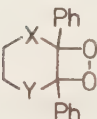
Mit einer freien Aktivierungsenergie von 28.1 kcal/mol ist 8 zwar um 1 - 2 kcal/mol stabiler als sein Kohlenstoff-Analoges ($\Delta G^\ddagger \approx 26$ kcal/mol), aber ein starker Einfluß des Sauerstoffatoms auf die Stabilität des 1,2-Dioxetans läßt sich dem nicht entnehmen.

Die freien Aktivierungsenergien von alkoxy-substituierten carbocyclischen und acyclischen 1,2-Dioxetanen liegen zwischen 22 und 27 kcal/mol. Mit 8 vergleichbare Werte von 28 kcal/mol und mehr weisen nur noch mehrfach alkoxy-substituierte (z.B. Tetramethoxy-1,2-Dioxetan), sterisch gehinderte und Adamantyl-substituierte, bzw. daraus kombinierte 1,2-Dioxetane auf.

Der Einfluß von Methylsubstitution und Ringgröße zeigt sich besonders deutlich bei den Schwefel-substituierten 1,2-Dioxetanen.

Nur die dialkylsubstituierten Fünfring-annelierten 1,2-Dioxetane 20, 25 und 29 konnten sowohl ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert als auch in Substanz isoliert werden.

Dagegen ließen sich 1,2-Dioxetane von weniger substituierten Dihydrothiophenen bzw. Dihydrothiopyranen nicht einmal bei tiefen Temperaturen nachweisen (vgl. Kapitel II). Nur von zwei der fünf in der Literatur beschriebenen Schwefel-substituierten 1,2-Dioxetane sind Aktivierungsenergien bekannt⁵³⁾.

		E_a
	X = S, Y = O <u>I</u>	17.4 kcal/mol
	X = S, Y = S <u>II</u>	18.8 kcal/mol
	X = O, Y = O <u>III</u>	24.8 kcal/mol

Danach setzt bereits ein Schwefelatom die Stabilität des 1,2-Dioxetans merklich herab ($\Delta E_a \approx 6 - 8$ kcal/mol). Ein ähnlicher Unterschied von $\Delta E_a = 8.9$ kcal/mol ergibt sich für 8 und sein Schwefel-Analoges 20.

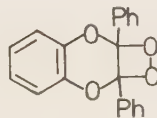
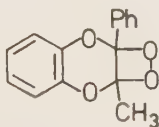
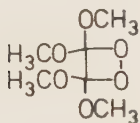
Die Differenz der freien Aktivierungsenergien von 20 (22.7 kcal/mol) und 8 (28.1 kcal/mol) beträgt ca. 5.4 kcal/mol.

Die negative Aktivierungsentropie von -9.2 e.u. weist auf die Beteiligung von "Dunkelprozessen" - wie z.B. C-S-Bindungsspaltung^{58d)} und dadurch katalysierte Reaktionen - beim Zerfall von 20 hin.

Das Auftreten von ca. 10% nicht identifizierbarer Nebenprodukte im ^1H -NMR-Spektrum, vor allem bei konzentrierten Lösungen von 20, unterstützt diese Vermutung.

Nach den obigen Ergebnissen ist 20 das bis heute stabilste isolierbare Schwefel-substituierte 1,2-Dioxetan.

Die Triplett- und Singulett-Quantenausbeuten von 8 liegen im gleichen Bereich wie die anderer Sauerstoff-substituierter 1,2-Dioxetane.



ϕ^T : 10%⁽⁶⁸⁾

3.5%⁽⁶⁹⁾

1.6%⁽⁴⁵⁾

ϕ^S : 1%

0.16%

0.17%

Tab. 10 : 1,2-Dioxetane mit vergleichbaren Quantenausbeuten

Demgegenüber zeigt 20 einen starken Rückgang der Triplett-Quantenausbeute auf 2×10^{-3} % und der Singulett-Quantenausbeute auf unter 10^{-5} %, d.h., auf Werte unterhalb der Meßgrenze.

Neben den oben erwähnten "Dunkelreaktionen" spielen beim Zerfall von 20 offenbar auch strahlungslose Desaktivierungen eine Rolle, die die Quantenausbeuten drastisch vermindern^(69) 70).

In diesem Fall könnte ein intramolekularer Elektronenübergang (nach dem CIEEL-Mechanismus, wie er von *Schaap et al.*⁵³⁾ für den Zerfall der 1,2-Dioxetane I und II diskutiert wurde) vom Heteroatom auf das σ^* -Orbital der Peroxygruppe stattfinden.

Danach (Lit. 53) korreliert die Stabilität des 1,2-Dioxetans mit dem Oxidationspotential des Heteroatoms, so daß 8 wesentlich stabiler als 20 sein sollte, da ein Schwefelatom leichter oxidierbar als ein Sauerstoffatom ist ($E^{\text{ox}} \text{ Me}_2\text{S}$: 0.88 V; $E^{\text{ox}} \text{ Et}_2\text{O}$: >2.5 V).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß 8 in seinen Aktivierungs- und Chemilumineszenzparametern mit aus der Literatur bekannten 1,2-Dioxetanen vergleichbar ist. 20 kann dagegen nur in seinen Aktivierungsparametern mit I und II⁵³⁾ (s.a. S.46) verglichen werden, entsprechende Chemilumineszenzdaten für andere 1,2-Dioxetane dieser Art existieren noch nicht.

Die Konformation und eingeschränkte Ringflexibilität der annelierten heterocyclischen Fünfringe tragen - wie die ¹H-NMR-Spektren zeigen (s.a. Kapitel II) - wesentlich zur Stabilität von 8 und 20 bei. Im Vergleich zu 8 aber liegt 20 bereits in einer leicht verdrehten Konformation vor, die den Grundzustand des Moleküls dem Übergangszustand des Zerfalls annähert (vgl. Abbildung 27).

Für den Zerfallsmechanismus von 1,2-Dioxetanen wurden im Laufe der Jahre mehrere Theorien entwickelt.

Richardson und O'Neal⁷¹⁾ schlugen auf Grund thermokinetischer Berechnungen einen diradikalischen Zerfallsmechanismus für phenyl-, alkyl- und alkoxy-substituierte 1,2-Dioxetane vor, der von vielen experimentellen Daten, wie z.B. Substituenten-⁷²⁾, Deuterium-Isotopen-⁷³⁾, Lösungsmittel-⁷⁴⁾ und Ringspannungseffekten⁶⁷⁾ unterstützt wurde.

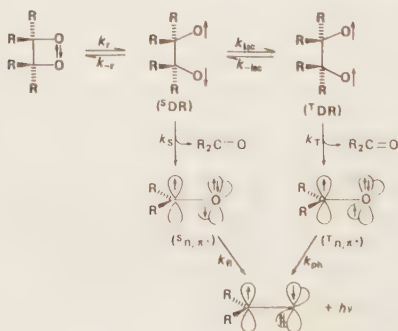


Abb. 29 : Diradikalischer Zerfallsmechanismus von 1,2-Dioxetanen⁴⁵⁾

Da jedoch biradikalische Zwischenstufen selbst mit den modernsten technischen Mitteln nicht nachgewiesen werden konnten⁷⁵⁾, postulierten *McCapra*⁷⁶⁾, *Kearns*⁷⁷⁾ und *Turro et al.*⁷⁸⁾ einen konzertierten Mechanismus, bei dem im Übergangszustand die Orbitale optimal angeordnet sind, ein n,π^* -angeregtes Carbonylprodukt zu erzeugen.

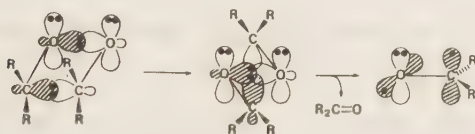


Abb. 30 : Konzertierter Zerfallsmechanismus von 1,2-Dioxetanen⁴⁵⁾

*Turro und Devaquet*⁷⁹⁾ entwickelten schließlich einen "vereinigten" Mechanismus, bei dem während der Spaltung der C-C- und O-O-Bindung Energiehyperflächen von Singulett- und Triplett-Zuständen der Carbonylprodukte gekreuzt werden können. Die experimentellen Ergebnisse von *Adam und Baader*⁶⁵⁾ beim Zerfall einer homologen Reihe methylsubstituierter 1,2-Dioxetane unterstützten diese Theorie.

Außer dem unimolekularen Zerfall sind noch katalytische Bindungsspaltungen über Elektronen-Transfer-Prozesse möglich.

Diese Elektronenaustausch-Mechanismen (CIEEL⁸⁰⁾) können intermolekular, z.B. mit leicht oxidierbaren Fluoreszenzfarbstoffen als Katalysator⁸¹⁾, oder intramolekular, für 1,2-Dioxetane mit leicht oxidierbaren Heterosubstituenten (S,N)⁸²⁾, verlaufen.

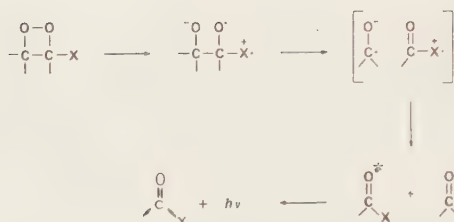


Abb. 31 : CIEEL-Mechanismus (intramolekular) für den Zerfall heterosubstituierter 1,2-Dioxetane⁴⁵⁾

Ein eindeutiger biradikalischer oder konzertierter Zerfallsmechanismus läßt sich für 8 nicht zuordnen. Zu einer Klärung dieser Frage könnten die Aktivierungs- und Chemilumineszenzparameter der 1,2-Dioxetane 2, 5, 12 und 16 beitragen.

Der Zerfall von 20 scheint hauptsächlich über strahlungslose Desaktivierungen und katalytische Radikalreaktionen abzulaufen, so daß ein CIEEL-Mechanismus in diesem Fall wahrscheinlich ist.

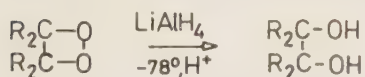
III.2. Addition von Nucleophilen

III.2.1. Literatur

Das charakterisierende und auffälligste Merkmal von 1,2-Dioxetanen ist ihre Fähigkeit, photolytisch oder thermolytisch zu angeregten Carbonylfragmenten zu zerfallen.

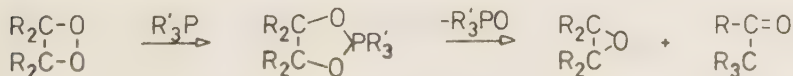
Seit längerem sind jedoch auch bimolekulare Reaktionen von 1,2-Dioxetanen bekannt, die oft auch als Nachweis für diese labilen und schwer isolierbaren Verbindungen dienen.

So reduziert z.B. Lithiumaluminiumhydrid 1,2-Dioxetane zu 1,2-Diolen.

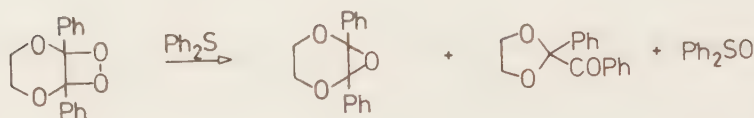


1,2-Diole entstehen auch bei der Behandlung von Di- und Trimethyl-1,2-dioxetan mit Base⁸⁴⁾ und bei der Photooxygenierung von Inden in Methanol mit Pyridin⁸³⁾ über das entsprechende 1,2-Dioxetan.

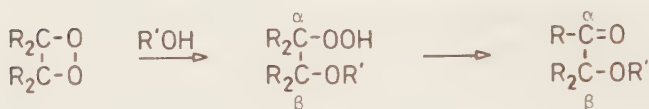
Mit trivalenten Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen reagieren 1,2-Dioxetane über fünfgliedrige Zwischenstufen, die bei tiefen Temperaturen isoliert werden können, zu Epoxiden und Ketonen⁸⁵⁾.



Auf vergleichbaren Reaktionswegen reagieren 1,2-Dioxetane mit Schwefelnucleophilen⁸⁶⁾.



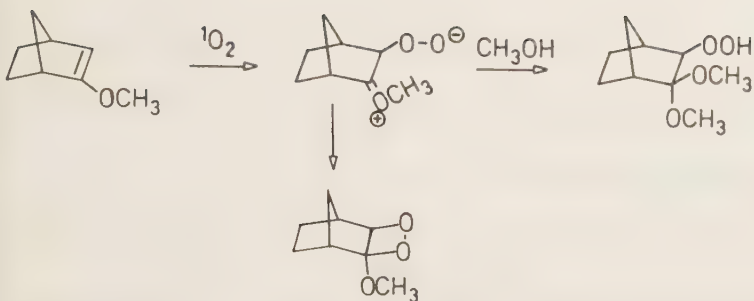
Ob und in welcher Weise Alkohole an 1,2-Dioxetane addiert werden können, ist dagegen noch unklar :



Solche β -Alkoxyhydroperoxide wurden in der Literatur oft entweder als nicht isolierbare Additionsprodukte von Methanol an 1,2-Dioxetane⁵⁸⁾⁸⁷⁾ oder als Abfangprodukte zwitterionischer Vorstufen zum 1,2-Dioxetan mit Methanol bei der Photooxygenierung heterosubstituierter Olefine⁸⁸⁾ vorgeschlagen.

Der tatsächliche Reaktionsverlauf konnte in allen diesen Fällen nicht aufgeklärt werden, da meist weder die isolierten 1,2-Dioxetane mit Methanol umgesetzt noch die Additions- bzw. Abfangprodukte isoliert wurden.

Jefford et al.⁸⁹⁾ gelang es dagegen, nachzuweisen, daß das isolierte 1,2-Dioxetan von Methoxynorbornen nicht mit Methanol reagierte, während bei der Photooxygenierung mit Methanol als Lösungsmittel solche Additionsprodukte entstanden.

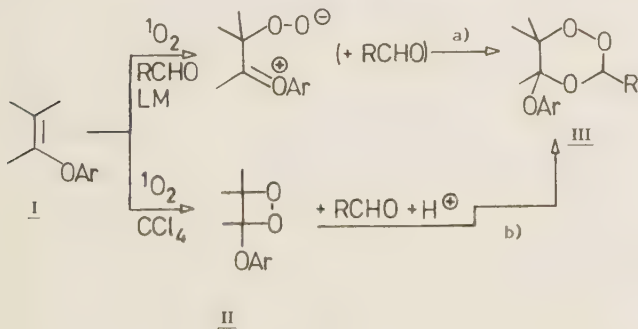


Die Autoren deuteten dies als Beweis für das Abfangen einer zwitterionischen Vorstufe mit Methanol.

Die Methanol-Additionsprodukte bildeten sich bei der Photooxygenierung von Methoxynorbornen in Methanol zu 20 - 30% neben dem 1,2-Dioxetan.

Gorman *et al.*⁹⁰⁾ wiesen allerdings eine Dunkelreaktion von Methoxynorbornen mit $^3\text{O}_2$ nach, so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß das Methanoladditionsprodukt auch auf anderen Wegen gebildet werden könnte.

Jefford *et al.*⁹¹⁾ beschrieben noch eine weitere Abfangreaktion zwitterionischer Vorstufen bei der Photooxygenierung von Aryloxyolefinen in Gegenwart von Aldehyden.



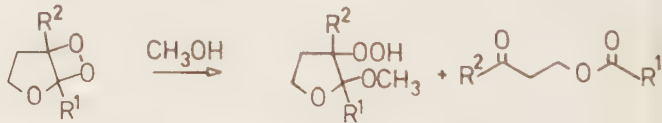
Die Autoren formulierten also einerseits die Bildung von 1,2,4-Trioxanen III über den Reaktionsweg a) - durch Abfangen einer zwitterionischen Vorstufe mit Aldehyden - und andererseits über den Reaktionsweg b) - durch protonenkatalysierte Addition von Aldehyden an isolierte 1,2-Dioxetane II.

Auch die Bildung von Additionsprodukten mit Methanol unter Photooxygenierungsbedingungen könnte auf entsprechenden Reaktionswegen a) und b) erfolgen.

Die Möglichkeit a) wird von Saito et al.^{88a)} vor allem bei der Photooxygenierung von Indolen als wahrscheinlich angesehen.

III.2.2. Addition von Methanol an 1,2-Dioxetane

Alle in dieser Arbeit beschriebenen und isolierten 1,2-Dioxetane wurden im ¹H-NMR-Versuch mit Methanol umgesetzt, d.h., sie wurden in kaltem CDCl₃ gelöst und mit einem Tropfen Methanol versetzt. Für 2, 5 und 8 ließen sich nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur Additionsprodukte ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen.



$R^1 = H, R^2 = H$	<u>2</u>	<u>46</u>	<u>38</u>
$R^1 = CH_3, R^2 = H$	<u>5</u>	<u>47</u>	<u>39</u>
$R^1 = CH_3, R^2 = CH_3$	<u>8</u>	<u>48</u>	<u>40</u>

Abb. 32 : Additionsprodukte von Methanol an 2, 5 und 8

Die Additionsverbindungen 46 - 48 ließen sich nicht isolieren. Deshalb wurden sie nur durch charakteristische Protonenresonanzen identifiziert.

Besonders deutlich war die Veränderung der chemischen Verschiebung für $R^2 = H$ zu erkennen.

Von $\delta = 5.93$ ppm (t, J=3Hz) für 2 verschob sich das Signal zu $\delta = 5.29$ ppm (t, J=6Hz), wie es für 46 zu erwarten ist, und für 5 von $\delta = 5.60$ ppm (d, J=4Hz) zu $\delta = 5.58$ ppm (t, J=5Hz) für 47.

Die Methylgruppe ($R^2 = CH_3$) von 8, $\delta = 1.56$ ppm (s), wurde für 48 zu höherem Feld verschoben, $\delta = 1.38$ ppm (s).

Alle Methoxygruppen erschienen als Singulets bei $\delta = 3.68$ ppm für 46, $\delta = 3.60$ ppm für 47 und $\delta = 3.61$ ppm für 48.

Auf Grund der Wasserstoffbrücken-Bildung mit Methanol waren die Signale der OOH--Protonen nicht sehr intensiv, dennoch waren im Bereich zwischen 8 und 9 ppm breite Singulets zu beobachten.

Als weiterer Nachweis diente der KJ-Peroxid-Test. Einer von zwei Vergleichsproben von 8 (in $CDCl_3$) wurde Methanol zugesetzt, während die andere unbehandelt blieb. Nach einem Tag bei Raumtemperatur hatte sich das 1,2-Dioxetan 8 in der unbehandelten Probe vollständig zu 40 umgelagert und der KJ-Peroxid-Test verlief negativ. Dagegen ergab die mit Methanol versetzte Lösung von 8 nach dem gleichen Zeitraum ein positives Testergebnis.

Methanol und Methanol- d_1 reagierten entsprechend ihrer Acidität unterschiedlich schnell. Während bei Raumtemperatur 5 bereits nach 2 - 3 Stunden mit Methanol das Additionsprodukt 47 bildete, benötigte die Reaktion mit Methanol- d_1 erheblich länger.

Weiterhin konkurrierte die Additionsreaktion ganz offensichtlich mit der Spaltung zu 38 - 40. Bei äquimolarem Zusatz von Methanol war die Spaltung zu 38 - 40 die Hauptreaktion und selbst bei Methanol-Überschuß erreichte das Verhältnis beider Reaktionen nur 1:1.

Die durch unabhängige Synthese dargestellten Umlagerungsprodukte von 2 und 5 (38 und 39) reagierten zwar mit Methanol zu Halbacetalen, jedoch stimmten deren ^1H -NMR-Spektren nicht mit denen der Additionsprodukte 46 und 47 überein.

Die Signale der beiden Methylengruppen von 38 verschoben sich von $\delta = 2.80$ ppm (aufgespaltenes t, $J=7\text{Hz}$) zu $\delta = 4.25$ ppm (t, $J=6\text{Hz}$) und von $\delta = 4.45$ ppm (aufgespaltenes t, $J=7\text{Hz}$) zu $\delta = 4.66$ ppm (t, $J=6\text{Hz}$) für das Halbacetal.

Die Methylengruppen von 39, $\delta = 2.76$ ppm (d v. t, $J=6\text{Hz}, 2\text{Hz}$) und $\delta = 4.36$ ppm (t, $J=6\text{Hz}$), erschienen für das Halbacetal ebenfalls zu tieferem Feld verschoben, $\delta = 4.13$ ppm (t, $J=6\text{Hz}$) und $\delta = 4.50$ ppm (t, $J=6\text{Hz}$).

Wie die Integration dieser Methylenprotonen zeigte, überlagerten sie die Signale der Methinprotonen der Halbacetale.

Die Methoxygruppen der Halbacetale erschienen bei $\delta = 3.39$ ppm (s) und $\delta = 3.38$ ppm (s).

Nachdem auch im Bereich von 5 - 6 ppm keine weiteren Signale auftraten, kann man davon ausgehen, daß es sich bei den Addukten 46 und 47 nicht um die Halbacetale der Zerfallsprodukte 38 und 39 handelt.

4-Aceloxy-2-butanon 40 reagierte erwartungsgemäß selbst nach längerer Zeit nicht mit Methanol bei Raumtemperatur.

Daß die nucleophile Addition von Methanol an die 1,2-Dioxetane von deren Stabilität und Struktur beeinflußt wird, ergibt sich aus folgenden Resultaten :

- 7 reagiert in **allen** Lösungsmitteln mit $^1\text{O}_2$ (bei 13 °C) zum 1,2-Dioxetan 8 (neben den Allylhydroperoxiden 9 und 10). Die Addition von Methanol zum Addukt 48 gelingt mit dem isolierten 1,2-Dioxetan 8 nur bei Raumtemperatur (25 °C).
- Die Photooxygenierung von 1 und 4 dagegen führt nur dann zu den 1,2-Dioxetanen 2 und 5 (neben den Allylhydroperoxiden 3 und 6), wenn sie **nicht** in Methanol als Solvens durchgeführt wird. Die 1,2-Dioxetane 2 und 5 reagieren also sowohl unter Photooxygenierungsbedingungen (13 °C) als auch bei Raumtemperatur mit Methanol zu den Addukten 46 und 47, wie ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren zeigt.
- Die Photooxygenierung von 15 wiederum ergibt in **allen** Lösungsmitteln das 1,2-Dioxetan 16 (neben den Allylhydroperoxiden 17 und 18). Im isolierten Zustand reagiert 16 jedoch auch nicht bei Raumtemperatur mit Methanol, sondern zerfällt ausschließlich zu 42.
- Die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit den Dihydrothiophenen 19, 24 und 28 führt zwar ebenfalls in **allen** Lösungsmitteln zu den 1,2-Dioxetanen 20, 25 und 29 (neben den Allylhydroperoxiden), jedoch sind sie nur bei Temperaturen <-10 °C stabil. Die isolierten 1,2-Dioxetane 20, 25 und 29 addieren - wie 16 - Methanol weder bei -10 °C noch bei Raumtemperatur, sondern zerfallen vor allem zu 43 - 45.

Nur bei den 1,2-Dioxetanen 2, 5 und 8 kann die Methanol-Addition also erfolgreich mit der Zerfallsreaktion konkurrieren. Beide Reaktionen sollten daher für diese 1,2-Dioxetane mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgen, bzw. eine ähnliche freie Aktivierungsenergie erfordern.

Da man wohl davon ausgehen kann, daß für die Bildung der 1,2-Dioxetane 2, 5 und 8 der gleiche Reaktionsmechanismus wirksam ist, kann das Abfangen zwitterionischer Zwischenstufen mit Methanol unter Bildung von 38 - 40 auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens unter Photooxygenierungsbedingungen (s.o.) ausgeschlossen werden.

Die 1,2-Dioxetane 16, 20, 25 und 29 dagegen sind wesentlich instabiler als 2, 5 und 8, daher wird der unimolekulare Zerfall, der bei den Schwefel-substituierten 1,2-Dioxetanen noch zusätzlich über "Dunkelreaktionen" (s.a. Kapitel II.1.) katalysiert wird, der bimolekularen Addition von Methanol vorgezogen. Der Zerfall dieser 1,2-Dioxetane zu 42 - 45 verläuft also schneller und ist energetisch günstiger als die Addition.

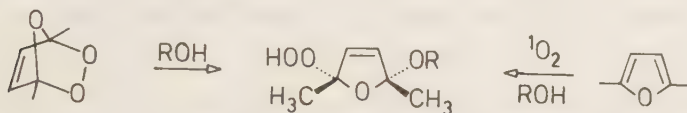
Eine Ausnahme von diesem Trend stellt allerdings das 1,2-Dioxetan 12 dar. Sein Zersetzungspunkt von ca. 10 °C läßt auf eine erhebliche Stabilität schließen. Dennoch reagiert es weder unter Photooxygenierungsbedingungen noch bei Raumtemperatur mit Methanol. Auch hier wird der unimolekulare Zerfall zu 41 offensichtlich der Addition von Methanol vorgezogen.

Ob sich die Methanol-Addition durch Zugabe von Säure neben der Zerfallsreaktion hervorrufen läßt - analog den Beispielen von Jefford et al.⁹¹⁾ - bleibt noch zu untersuchen.

Die Konkurrenz zwischen Methanol-Addition und Zerfallsreaktion hängt also sowohl von der Stabilität als auch von der Struktur des 1,2-Dioxetans ab. Das Verhalten des 1,2-Dioxetans 12 legt die Vermutung nahe, daß für die Addition von Methanol höhere Entropieanforderungen bestehen als für die Spaltung, wie es für eine bimolekulare Reaktion auch zu erwarten ist.

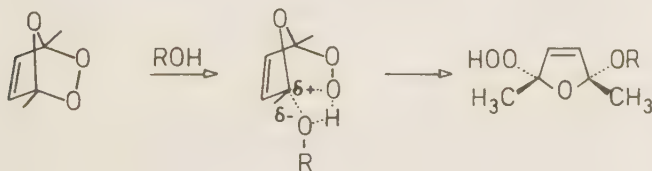
III.2.3. Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus

Von Furan-Endoperoxiden (sek. Ozoniden) ist bekannt⁹²⁾, daß sie mit Alkoholen zu Additionsprodukten reagieren. Die Photooxygenierung von 2,5-Dimethylfuran in Methanol führte zu dem gleichen Additionsprodukt wie die Umsetzung des Endoperoxids mit Methanol.



Es kann also als sicher gelten, daß nicht eine zwitterionische Zwischenstufe - die für eine [4+2]-Cycloaddition auch äußerst unwahrscheinlich ist - abgefangen wird, sondern daß eine Addition an das Endoperoxid stattfindet.

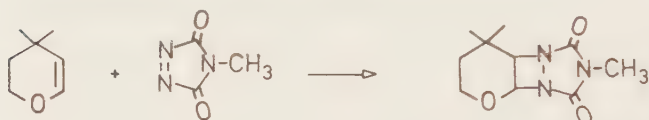
Da die Reaktion sowohl stereoselektiv als auch regiospezifisch zu nur einem Stereoisomeren führt, wird folgender Übergangszustand formuliert.



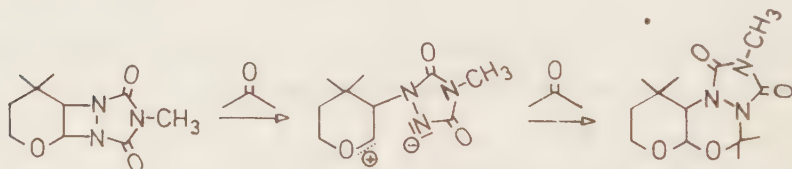
Ähnlich wie bei den Schwefel-substituierten 1,2-Dioxetanen dieser Arbeit ergab das Schwefel-Analoge 2,5-Dimethylthiophen-Endoperoxid kein Methanol-Additionsprodukt⁹³⁾.

Substituierte 1,3,4-Triazolindione können mit Olefinen ganz ähnliche Reaktionen wie 1_{O_2} eingehen⁹⁴⁾.

So lieferte z.B. Methyl-1,3,4-triazolindion (MTAD) mit 4,4-Dimethyl-2,3-dihydropyran ein Diazetidin in einer [2+2]-Cycloaddition⁹⁵⁾:



Dieses Produkt konnte in Benzol isoliert und in Aceton NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. In Aceton entstand beim Stehenlassen bei Raumtemperatur ein Solvens-Additionsprodukt, wie es in ähnlicher Weise für Methanol-Additionsprodukte von 1,2-Dioxetanen formuliert werden könnte.



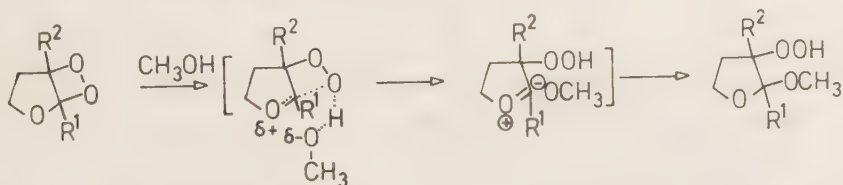
Die aufgeführten Beispiele sind natürlich nicht ohne Vorbehalte auf 1,2-Dioxetane übertragbar, aber zusammengefaßt ergibt sich folgendes Bild :

- 1) Alkyl- und phenylsubstituierte 1,2-Dioxetane (ohne Heterosubstituenten) reagieren nicht mit Alkoholen⁶⁷⁾.

- 2) Heterosubstituierte 1,2-Dioxetane können unter bestimmten Voraussetzungen eine nucleophile Addition mit Alkoholen eingehen^{89b)}.
- 3) Bei relativ instabilen 1,2-Dioxetanen ($E_a < 24 - 26$ kcal/mol) ist der unimolekulare Zerfall die bevorzugte Reaktion.
- 4) Nur 1,2-Dioxetane mittlerer Stabilität ($E_a = 26 - 29$ kcal/mol) können Additionsreaktionen mit Methanol überhaupt eingehen.
- 5) Der Zerfall konkurriert immer mit der Additionsreaktion (eine unimolekulare Reaktion ist günstiger als eine bimolekulare).
- 6) "Stabile" 1,2-Dioxetane ($E_a > 29$ kcal/mol) addieren Nucleophile nur unter Protonenkatalyse.

Die Reaktivität von 1,2-Dioxetanen, respektive ihre Stabilität, bezüglich einer nucleophilen Addition in Konkurrenz zur Zerfallsreaktion hängt also von Art und Grad ihrer Substitution ab.

2, 5 und 8 können Methanol also folgendermaßen addieren :



Unter der Voraussetzung, daß Methanol nach dem oben formulierten Mechanismus an 1,2-Dioxetane addiert, sollten nur 5-Methoxy-2,3-dihydro-4-hydroperoxide (46 - 48) und keine 4-Methoxy-2,3-dihydro-5-hydroperoxide auftreten. Die ^1H -NMR-Daten sind allerdings mit beiden Strukturen vereinbar.

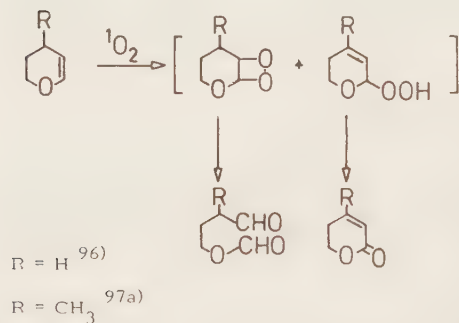
Ob die Methanol-Addition als cis- oder trans-Addition erfolgt (oder ob ein cis/trans-Gemisch der Addukte vorliegt) läßt sich mit dem bisher zur Verfügung stehenden Material ebenfalls nicht entscheiden.

IV. Konkurrenz von [2+2]-Cycloaddition und En-Reaktion bei der sensibilisierten Photooxygenierung von Enol- und Thioenolethern

IV.1. Literatur

Olefine, deren Doppelbindung durch Heteroatome aktiviert ist, können mit $^1\text{O}_2$ in einer [2+2]-Cycloaddition zu 1,2-Dioxetanen reagieren. Stehen im Substrat jedoch auch allylische Protonen zur Verfügung, so kann gleichzeitig die En-Reaktion eintreten (s.a. Kapitel I.6.2.).

Bartlett et al.⁹⁶⁾ untersuchten 1970 als erste die Produktverteilung zwischen 1,2-Cycloaddition und En-Reaktion bei der sensibilisierten Photooxygenierung von 3,4-Dihydro-2H-pyran.



Sie fanden eine deutliche Zunahme des Dioxetanzerfallsprodukts von 9% in Benzol auf 85% in Acetonitril.

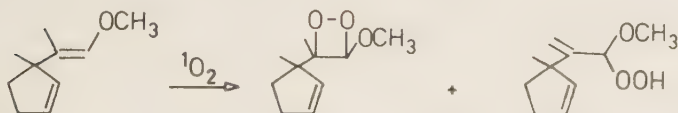
Bartlett und Frimer⁹⁷⁾ konnten diese Tendenz, daß in polaren Solventien die $^1\text{O}_2$ -En-Reaktion zugunsten der [2+2]-Cycloaddition zurückgedrängt wird, auch bei der Photooxygenierung von 2-Methyl-3,4-dihydro-2H-pyran und 1-Methoxycyclohexen bestätigen. In Benzol ermittelten sie 17% bzw. 11% Thermolyseprodukte von 1,2-Dioxetanen gegenüber 84% bzw. 57% in Acetonitril.

Die Autoren bestimmten die Produktverteilung in den genannten Beispielen durch gas-chromatografische Analyse der reduzierten Primärprodukte bzw. der Thermolysepro-
dukte. Hierbei muß man jedoch damit rechnen, daß unter der thermischen Belastung
im Injektor Allylhydroperoxide über eine Hock-Umlagerung⁹⁸⁾ zu 1,2-Dioxetanzerfalls-
produkten umlagern können.

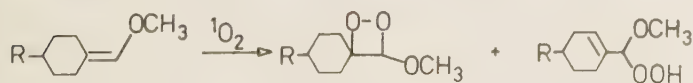
Methoxycyclohexen-Allylhydroperoxid unterliegt z.B. einer solchen Umlagerung^{97b)}. Im
Gegensatz dazu aber lagerten die Dihydropyran-Allylhydroperoxide nicht um^{97c)}.

Als wesentlich sicherer muß deshalb der Nachweis der Primärprodukte durch Tieftem-
peratur-¹H-NMR-Spektroskopie gelten.

Mirbach et al.⁹⁹⁾ konnten auf diese Weise 24% 1,2-Dioxetan und 76% Allylhydroperoxid
bei der Photooxidation eines Enolethers (s.u.) in CD₃CN bei -20 °C nachweisen.



Asveld et al.^{88c)} entdeckten durch Tieftemperatur-¹H-NMR-spektroskopische Analyse
der Photooxygenierungsprodukte der folgenden Enolether eine Zunahme der 1,2-Dioxe-
tananteile nicht nur mit der Solvenspolarität sondern auch mit abnehmender Reak-
tionstemperatur.



R = H, t-Bu

C₆H₆: 3%

97%

CH₃OH: 48%

32%



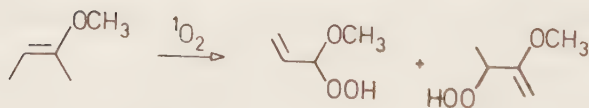
20 °C, CH ₂ Cl ₂ :	8%	92%
-80 °C, CH ₂ Cl ₂ :	39%	61%
-80 °C, C ₆ H ₆ :	1%	99%

Hier wird, wie auch am Beispiel des 1-Methoxycyclohexens, deutlich, daß die Solvenspolarität auf die Produktverteilung von carbocyclischen Enolethern einen weniger starken Einfluß hat als auf die von heterocyclischen Enolethern.

Ein cyclischer Substituent an der Doppelbindung ist in jedem Fall nötig, damit eine 1,2-Cycloaddition neben der En-Reaktion auftreten kann, denn offenkettige Enolether reagieren mit ¹O₂ sowohl in der Gasphase als auch in Lösung ausschließlich zu En-Produkten.



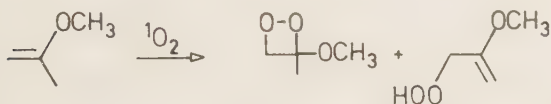
100%



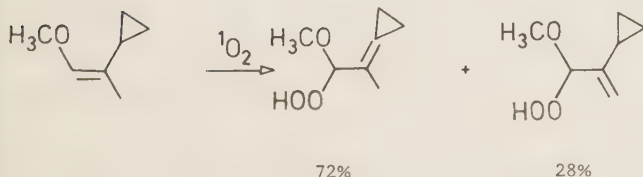
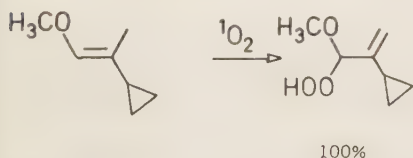
62% (100a) 38% (100a)

66% (100c) 32% (100c)

Cross et al.¹⁰¹⁾ stellten bei Molekularstrahlexperimenten mit $^1\text{O}_2$ und acyclischen Enolethern (z.B. 2-Methoxypropen) eine Chemilumineszenz fest, die sie auf die Bildung von 1,2-Dioxetanen zurückführten. Dies wäre die bisher einzige Ausnahme obiger Regel, doch muß man bedenken, daß hier die Bildung eines *primären* Allylhydroperoxids mit der Bildung eines 1,2-Dioxetans konkurrieren muß.

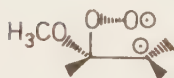


Eine andere bemerkenswerte Beobachtung machten Rousseau et al.¹⁰²⁾ bei der Photooxygenierung von Cyclopropyl-substituierten acyclischen Enolethern. Die Methoxygruppe dirigierte offensichtlich den Angriff von $^1\text{O}_2$ so, daß bevorzugt Protonen eines Substituenten in *cis*-Stellung abstrahiert wurden, selbst wenn dabei thermodynamisch instabilere Allylhydroperoxide entstanden.



Wurde der Methoxysubstituent durch eine Methylgruppe ersetzt, so konnte kein dirigierender Effekt mehr beobachtet werden - es bildeten sich keine Allylhydroperoxide, bei denen eine Abstraktion eines Protons aus der Cyclopropylgruppe erfolgt war.

Ähnliche Beobachtungen machten später auch *Hammond*^{100a)}, *Foote*¹⁰³⁾ und *Jefford*¹⁰⁴⁾. *Harding und Goddard*¹⁰⁵⁾ erklärten diesen cis-Effekt der Methoxygruppe über einen diradikalischen Mechanismus der $^1\text{O}_2$ -Addition, bei dem die O-O-Bindung *gauche* zum Methoxysubstituenten steht und somit Protonen aus der cis-Position abstrahiert werden (α -Angriff und anomerer Effekt).



Spätere Arbeiten zu diesem Thema zeigten, daß auch bei alkylsubstituierten Olefinen eine Präferenz der H-Abstraktion von der stärker substituierten Seite vorlag¹⁰⁶⁾, so daß die These von *Harding und Goddard* nicht die einzige Erklärung dieses Phänomens sein kann.

Analoge dirigierende Effekte wurden auch für Enolester¹⁰⁷⁾ und α,β -ungesättigte Ketone und Lactone gefunden¹⁰⁸⁾.

Zwei Methoxygruppen führen dagegen wieder zu einer Konkurrenz von 1,2-Cycloaddition und En-Reaktion. So fand *Hammond*^{100a)} bei der Oxygenierung von Dimethylketenacetal in der Gasphase 12% 1,2-Dioxetanzerfallsprodukt neben 88% En-Produkt.

Die Produktverteilung bei der sensibilisierten Photooxygenierung von Thioenolethern wurde vor allem von *Ando et al.*⁵⁸⁾ untersucht.

Im Gegensatz zu den Dihydropyranen bildete bei den cyclischen Thioenolethern 3,4-Dihydro-2H-thiopyran und seinem 6-Methylanalog^{58d)} das Dioxetanzerfallsprodukt in unpolaren und polaren Lösungsmitteln den Hauptanteil (90%), während in Methanol und Ethanol zunehmend Sulfoxide auftraten (50%).

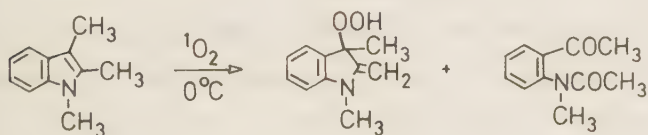


Allerdings wurden in diesem Fall weder die Primärprodukte noch die reduzierten Verbindungen nachgewiesen, sondern die gesamte Belichtungslösung ohne Vorbehandlung gaschromatografisch analysiert. Unter diesen recht drastischen Bedingungen scheint es nicht gesichert, daß die ursprüngliche Produktverteilung der nachgewiesenen entspricht.

Das gleiche gilt für offenkettige Vinylsulfide^{87a)}, deren Produktverteilung in unpolaren und aprotischen polaren Lösungsmitteln unverändert blieb und nur in Methanol bzw. Ethanol eine deutliche Abhängigkeit zeigte.

Saito et al.^{88a)} konnten als erste eine Konkurrenz von [2+2]-Cycloaddition und En-reaktion bei der Photooxygenierung von Enaminen nachweisen.

Trimethylindol reagierte mit $^1\text{O}_2$ zu einem instabilen Allylhydroperoxid, das, ebenso wie das 1,2-Dioxetan, unter den Belichtungsbedingungen zu Sekundärprodukten weiterreagierte.



An Hand dieser Produktverteilung ergab sich eine ähnliche Polaritätsabhängigkeit wie für cyclische Enolether, nämlich eine Steigerung des 1,2-Dioxetananteils von 13% in CCl_4 auf 99% in Methanol.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es bis heute nur wenige eindeutige und gleichzeitig umfassende Untersuchungen über die Konkurrenz zwischen der 1,2-Cycloaddition und En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ an heterosubstituierten cyclischen und acyclischen Olefinen gibt.

Mit den Dihydrofuranen 1, 4, 7 und 11, sowie Dihydropyran 15, Dihydrothiophen 20 und dem offenkettigen Enolether 49 (2-Methoxy-3-methyl-2-buten) stehen nun Verbindungen zur Verfügung, an denen die Konkurrenz beider Reaktionstypen in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster, der Konstitution und der Solvenspolarität untersucht werden kann. Wesentlich ist dabei, daß die 1,2-Dioxetane isoliert und damit alle Signale in den ^1H -NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden können. Die Produktverteilung der Primärprodukte läßt sich so zweifelsfrei ermitteln.

IV.2. Produktverteilung zwischen [2+2]-Cycloaddition und En-Reaktion

IV.2.1. Nachweis der Allylhydroperoxide durch NMR-Spektroskopie

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Allylhydroperoxide ließen sich weder destillativ noch säulenchromatografisch isolieren (vgl. Kapitel IV.2.2.). Deshalb erfolgte der Nachweis durch NMR-Spektroskopie und Analyse der Zerfallsprodukte.

Nachdem die Produktverteilung der sensibilisierten Photooxygenierungen der Enol- und Thioenolether zum Teil lösungsmittelabhängig war (s.a. Kapitel IV.2.3.), wurden die NMR-Spektren von Belichtungen aufgenommen, bei denen die Allylhydroperoxide den größten Anteil erreichten.

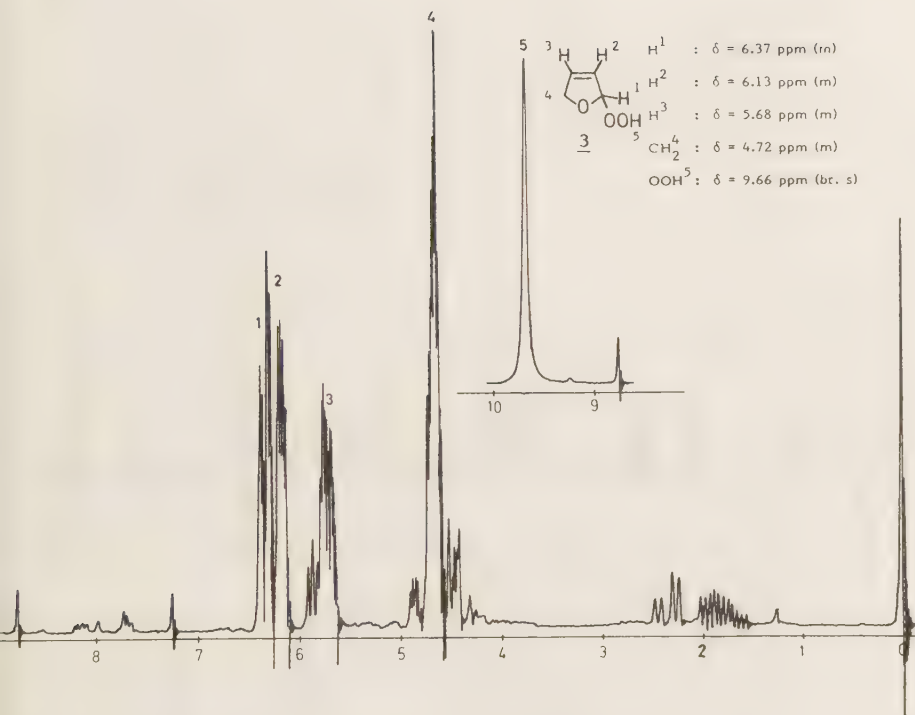


Abb. 33 : 1H -NMR-Spektrum von **3** in $CDCl_3$ bei Raumtemperatur

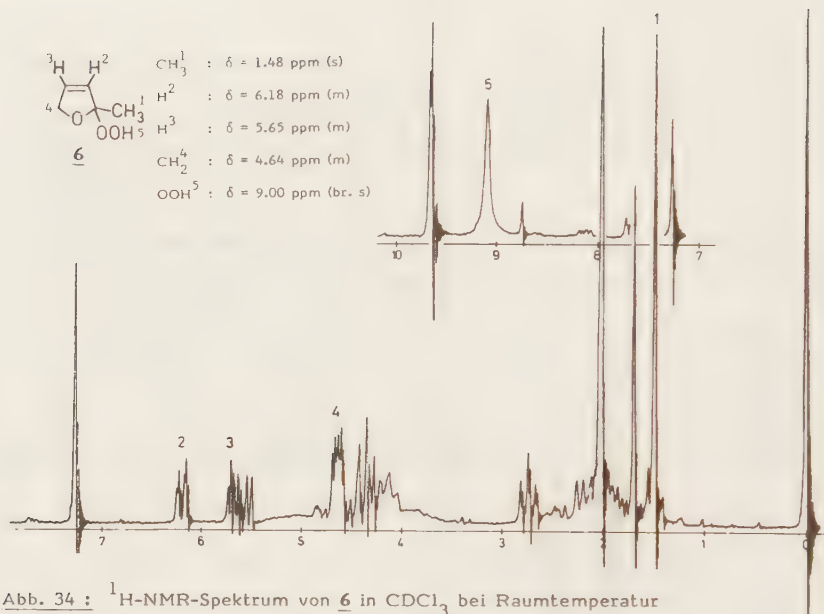


Abb. 34 : ^1H -NMR-Spektrum von **6** in CDCl_3 bei Raumtemperatur

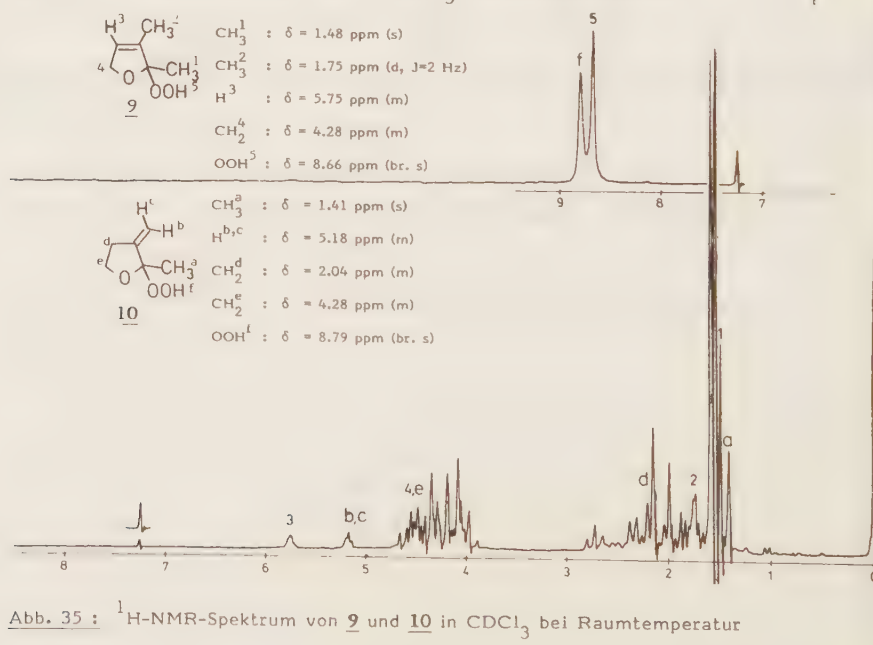


Abb. 35 : ^1H -NMR-Spektrum von **9** und **10** in CDCl_3 bei Raumtemperatur

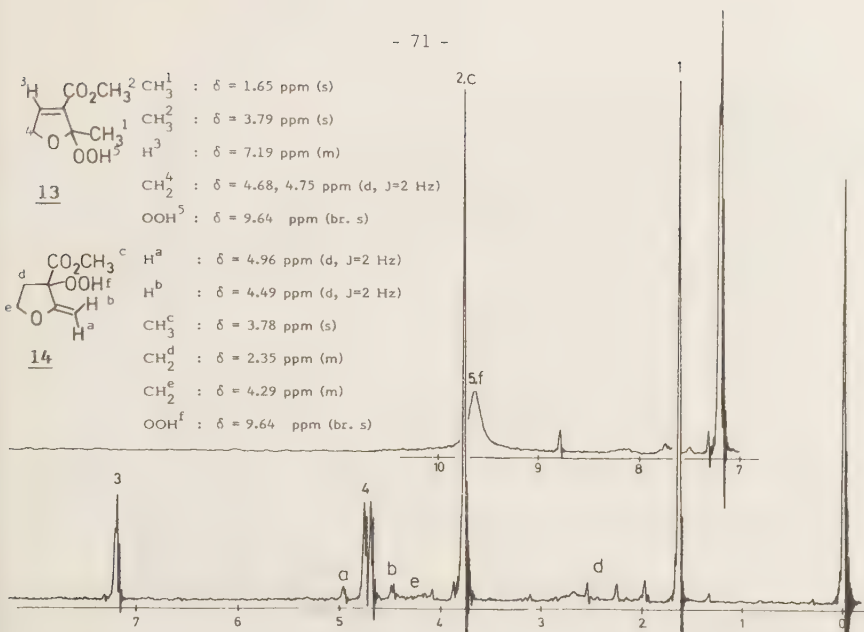


Abb. 36 : ^1H -NMR-Spektrum von **13** und **14** in CDCl_3 bei Raumtemperatur

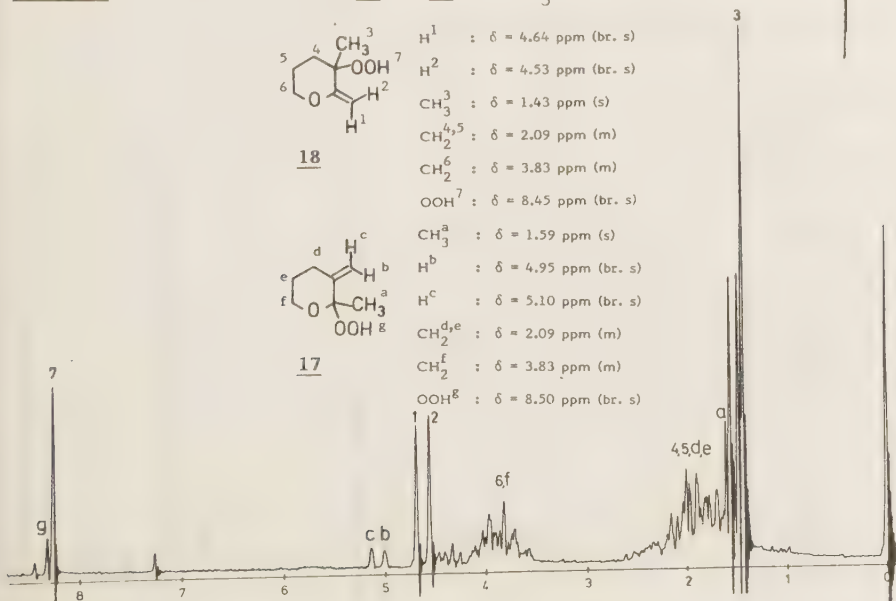
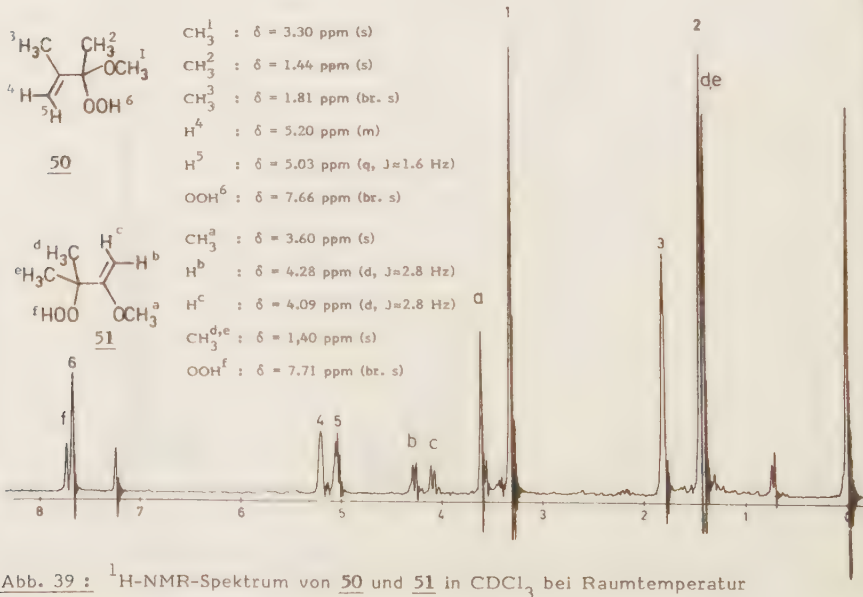
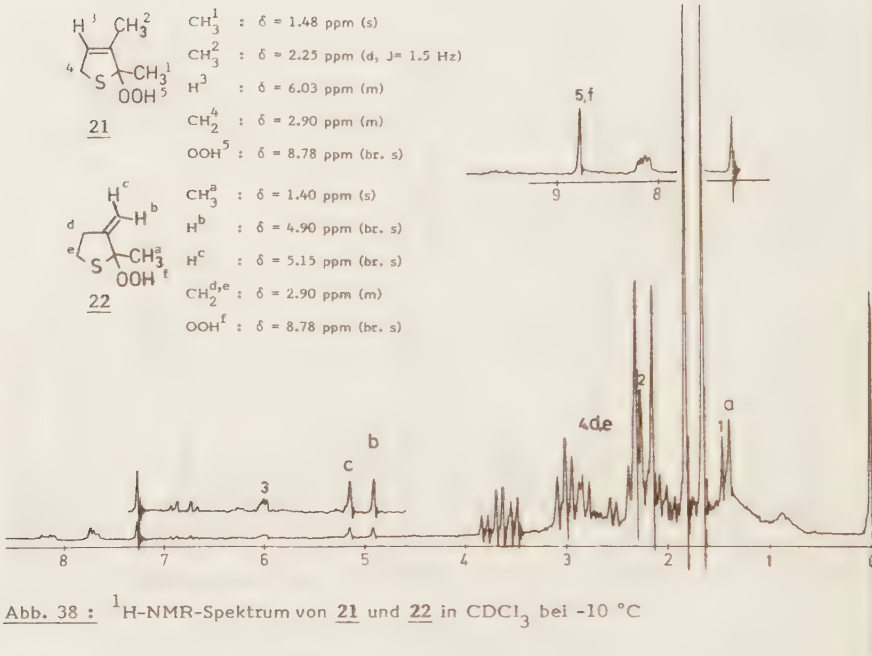


Abb. 37 : ^1H -NMR-Spektrum von **17** und **18** in CDCl_3 bei Raumtemperatur



Die Zuordnung der Signale in den ^1H -NMR-Spektren erfolgte durch Vergleich der chemischen Verschiebungen ähnlicher Verbindungen.

Die Signale des Allylhydroperoxids 21 konnten z.B. mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums von 3-Methyl-2,5-dihydrothiophen¹⁰⁹⁾ zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung der 3-Methylgruppe beträgt $\delta = 1.81$ ppm (s) und die des vinyischen Protons in der 4-Position $\delta = 5.40$ ppm (s).

Auch andere substituierte 2,5-Dihydrothiophene zeigten ähnliche chemische Verschiebungen für diese charakteristischen Positionen¹¹⁰⁾.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Signale entsprechender 2,5-Dihydrofurane¹¹¹⁾, z.B. 3-Methyl-2,5-dihydrofuran ($\delta = 1.72$ ppm (m) für die 3-Methylgruppe und $\delta = 5.41$ ppm (m) für das vinyliche Proton), mit den Spektren der endocyclischen Allylhydroperoxide 3, 6, 9 und 13 ergab ebenfalls eine gute Übereinstimmung in den chemischen Verschiebungen der 3- und 4-Position.

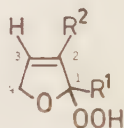
Die ^1H -NMR-Spektren der Photooxygenierungen von 4, 7, 19, 24 und 28 ergaben keinerlei Hinweise auf mögliche 2-exo-Methylenhydroperoxide von Typ 14 bzw. 18. Die Protonen dieser exo-Methylengruppe sollten charakteristische Signale im Bereich 4.5 - 5 ppm zeigen - entweder zwei breite Singulets oder zwei Dubletts mit Kopplungskonstanten von 1 - 2 Hz.

Besonders deutlich ist das Fehlen solcher Signale zwar nur bei den Spektren der Photooxygenierungen der substituierten Dihydrothiophene 19, 24 und 28 zu erkennen, jedoch wies die Integration der ^1H -NMR-Signale der Photooxygenierungsprodukte von 4 und 7 in diesem Bereich darauf hin, daß unter den Signalen der 1,2-Dioxetane 5 und 8, bzw. der Allylhydroperoxide 6, 9 und 10, keine weiteren Protonenresonanzen liegen.

Obwohl auch die ^{13}C -NMR-Spektren keine entsprechenden Signale zeigten, können damit derartige 2-exo-Methylenhydroperoxide nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Der prozentuale Anteil dieser Verbindungen im Gemisch der Photooxygenierungsprodukte könnte unterhalb der Meßgrenze von 5% liegen.

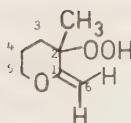
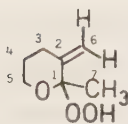
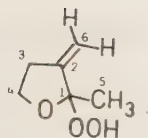
KJ-Peroxid-Tests der Allylhydroperoxide verliefen positiv. Dies ist allerdings kein eindeutiger Nachweis, da die 1,2-Dioxetane ebenfalls ein positives Testergebnis zeigten und die Allylhydroperoxide nicht abgetrennt werden konnten.

Nr.	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>9</u>	<u>13</u>
C ₁	112.1 (d)	105.4 (s)	111.9 (s)	115.2 (s)
C ₂	134.6 (d)	140.6 (d)	135.5 (s)	130.1 (s)
C ₃	121.9 (d)	128.9 (d)	124.4 (d)	144.0 (d)
C ₄	74.9 (t)	75.7 (t)	73.7 (t)	73.5 (t)
R ¹	-	13.5 (q) $\underline{\text{CH}_3}$	19.1 (q) $\underline{\text{CH}_3}$	21.4 (q) $\underline{\text{CH}_3}$
R ²	-	-	11.5 (q) $\underline{\text{CH}_3}$	52.1 (q) $\underline{\text{OCH}_3}$ 162.2 (s) $\underline{\text{CO}_2\text{CH}_3}$



Tab. 11 : ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der endocyclischen Allylhydroperoxide

Die ^{13}C -NMR-Spektren aller Allylhydroperoxide wurden zusammen mit den entsprechenden 1,2-Dioxetanen aufgenommen und die Signale nach dem Ausschlußprinzip zugeordnet. Die teilkoppelten Spektren stimmten mit dem Substitutionsmuster überein.



Nr.	<u>10</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
C ₁	110.7 (s)	113.2 (s)	159.0 (s)
C ₂	141.6 (s)	124.6 (s)	79.4 (s)
C ₃	31.4 (t)	20.5 (t)	22.2 (t)
C ₄	66.4 (t)	27.0 (t)	33.0 (t)
C ₅	20.4 (q)	61.5 (t)	69.9 (t)
C ₆	134.3 (t)	104.1 (t)	96.6 (t)
C ₇	-	29.6 (q)	22.4 (q)

Tab. 12 : ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen der exocyclischen Allylhydroperoxide

Die sensibilisierten Photooxygenierungen der Verbindungen 11 und 19 ergaben die Allylhydroperoxide 14, 21 und 22 nur in so geringer Menge, daß sie zwar noch an Hand charakteristischer Signale in den ¹H-NMR-Spektren (H^{a,b} für 14, H³ für 21 und H^{b,c} für 22) identifiziert werden konnten, aber nur noch kleine oder gar keine Signale in den ¹³C-NMR-Spektren zeigten.

Da sich diese Allylhydroperoxide weder isolieren noch anreichern ließen, mußte auf ¹³C-NMR-Spektren verzichtet werden.

Für die endocyclischen Allylhydroperoxide 3, 6, 9 und 13 sind besonders die Signale der Kohlenstoffatome 2 und 3 charakteristisch. Mit Hilfe der teilentkoppelten Spektren können die Signale eindeutig zugeordnet werden und der Bereich von 120 bis 150 ppm entspricht der typischen chemischen Verschiebung von C-C-Doppelbindungen.

Die Signale der Kohlenstoffatome in der 1-Position werden erwartungsgemäß durch die Heterosubstituenten zu tiefem Feld verschoben⁵⁵⁾.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Allylhydroperoxide 3, 6, 9 und 13 sind also zusammen mit den ^1H -NMR-Spektren, für die besonders die H^3 -Protonenresonanzen zwischen 5 und 7 ppm charakteristisch sind, mit der angegebenen endocyclischen Struktur vereinbar.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von 10, 17 und 18 sind die einzigen, die von exocyclischen Allylhydroperoxiden zu erhalten waren.

Sowohl das ^1H -NMR-Spektrum von 10 ($\text{H}^{\text{b,c}}$: $\delta = 5.18$ ppm) als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum, mit den typischen Signalen für C_1 (110.7 ppm), C_2 (141.6 ppm) und C_6 (134.3 ppm), sprechen für die exocyclische Struktur 10.

Für eine 2-exo-Methylengruppe sollten deutliche Unterschiede in der chemischen Verschiebung der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome von ca. 70 ppm wegen des Einflusses des Heteroatoms zu erwarten sein (s. 18 und Lit. 112).

Wie schon erwähnt, fehlen auch weitere Signale sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum, die auf ein 2-exo-Methylenhydroperoxid hindeuten würden.

Die Strukturen von 17 und 18 können ebenfalls eindeutig mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zugeordnet werden.

17 zeigt mit $\text{H}^{\text{b,c}}$ ($\delta = 4.95$ und 5.10 ppm), C_2 (124.6 ppm) und C_6 (104.1 ppm) sehr charakteristische Signale, und die 2-Methylgruppe (1.59 ppm und 29.6 ppm) weist gleichfalls deutlich auf die vorgeschlagene Struktur hin.

In Übereinstimmung mit dem von Taskinen¹¹²⁾ beschriebenen ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-Methylentetrahydropyran (154.8 und 91.0 ppm für die Kohlenstoffatome der exo-Methylengruppe) erscheinen die Signale von C_1 (159.0 ppm) und C_6 (96.6 ppm) bei 18.

Auch die Protonenresonanzen bei $\delta = 4.64$ ppm für H^1 und $\delta = 4.53$ ppm für H^2 von 18 unterstützen die Struktur.

Sowohl bei 16 als auch bei 17 und 18 erscheint das ^{13}C -NMR-Signal für das C_3 -Atom bei höherem Feld als das des C_4 -Atoms. Dies kann auf einen γ -Effekt¹¹³⁾ des Heteroatoms zurückgeführt werden, der auch bei anderen Heterocyclohexan-Verbindungen beobachtet wurde.

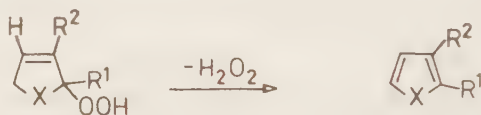
Das ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches von 16, 17 und 18 ist zwar relativ wenig aussagekräftig in Bezug auf die Methylenprotonen, aber wenn in diesem Fall ein endocyclisches Allylhydroperoxid aufträte, sollte doch das Signal des vinyliischen Protons im Bereich von 5 - 7 ppm zu erkennen sein. Das gleiche gilt für das ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem im Bereich von 120 - 150 ppm ein Dublett im teilentkoppelten Spektrum zu sehen sein müßte.

Diese Ergebnisse bedeuten aber auch hier nur, daß, wenn ein endocyclisches Dihydropyran-Allylhydroperoxid bei der Photooxygenierung von 15 gebildet wird, dessen prozentualer Anteil am Produktgemisch die Meßgrenze von 5% nicht überschreitet.

IV.2.2. Zerfallsreaktionen der Allylhydroperoxide

Die thermische Zerfallsreaktion der endocyclischen Allylhydroperoxide 3, 6, 9, 13 und 21 führte unter Abspaltung von H_2O_2 zu den entsprechenden Furanen 52 - 56.

Die analogen Schwefel-substituierten Allylhydroperoxide 26, 30 und 34 wurden bei der sensibilisierten Photooxygenierung der Dihydrothiophene 24, 28 und 32 in so geringer Menge gebildet, daß sie überhaupt nur an Hand der entsprechenden Thiophene 57 - 59 nachgewiesen werden konnten.



$\text{X}=\text{O}, \text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$	<u>3</u>	<u>52</u>
$\text{X}=\text{O}, \text{R}^1=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{H}$	<u>6</u>	<u>53</u>
$\text{X}=\text{O}, \text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$	<u>9</u>	<u>54</u>
$\text{X}=\text{O}, \text{R}^1=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{CO}_2\text{CH}_3$	<u>13</u>	<u>55</u>
$\text{X}=\text{S}, \text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$	<u>21</u>	<u>56</u>
$\text{X}=\text{S}, \text{R}^1=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$	<u>26</u>	<u>57</u>
$\text{X}=\text{S}, \text{R}^1=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{i-C}_3\text{H}_7$	<u>30</u>	<u>58</u>
$\text{X}=\text{S}, \text{R}^1=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{CO}_2\text{CH}_3$	<u>34</u>	<u>59</u>

Diese Eliminierungsreaktion war so stark begünstigt, daß die thermische Belastung unter Destillationsbedingungen ausreichte, die aromatischen Heterocyclen zu erzeugen.

Aktive Oberflächen, z.B. bei der Säulenchromatografie oder bei der Belichtung mit polymer gebundenem Rose Bengal, katalysierten die Abspaltung von H_2O_2 ebenfalls.

Deshalb konnten diese Allylhydroperoxide nicht isoliert werden.

Die ^1H -NMR-Spektren der resultierenden Furan- und Thiophene waren identisch mit denen der bekannten Verbindungen 52 - 59¹¹⁴⁾.

Die exocyclischen Allylhydroperoxide 10, 14 und 22 zerfielen dagegen auf noch nicht geklärten Wegen, keinesfalls aber weder unter H_2O_2 -Eliminierung zu den entsprechenden Furanen bzw. Thiophenen, noch unter Hock-Spaltung⁶¹⁾ zu den 1,2-Dioxetanzerfallsprodukten 40, 41 und 43.

In den ^1H -NMR-Spektren der Produktgemische konnten direkt nach der Photooxygenierung die charakteristischen Signale den entsprechenden 1,2-Dioxetanen (8, 12 und 20) und Allylhydroperoxiden (9, 10, 13, 14, 21 und 22) zugeordnet werden (vgl. Abbildung 35, 36 und 38). Nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur waren sowohl die 1,2-Dioxetane als auch die endocyclischen Allylhydroperoxide quantitativ in die Umlagerungsprodukte 40, 41 und 43, sowie 54 - 56 übergegangen, wie die Integration über die entsprechenden typischen Protonensignale (X-CH_2 für 40, 41 und 43, X-CH=CH für 54 - 56) zeigte.

Dagegen blieben die exocyclischen Allylhydroperoxide 10, 14 und 22 länger stabil. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur wies aber die Integration der charakteristischen Signale (s.o.) der bekannten Umlagerungsprodukte keine Zunahme auf, woraus zu schließen ist, daß die exocyclischen Allylhydroperoxide zu anderen, unbekannten, Verbindungen zerfallen, zumal auch keine neuen Peaks im ^1H -NMR-Spektrum - außer undefinierten, breiten Erhebungen - auftraten.

Bei der sensibilisierten Photooxygenierung der Dihydrothiophene 24 und 28 sollten ebenfalls die entsprechenden 3-exo-Methylenhydroperoxide gebildet werden, jedoch waren keine für diese Verbindungen charakteristischen Signale in den ^1H -NMR-Spektren zu erkennen.

Aus konformationellen Gründen sollte zwar das Proton der Isopropylgruppe von 28 für einen Angriff von $^1\text{O}_2$ relativ unzugänglich sein - die Photooxygenierung von 2,4-Dimethyl-2-penten führte in über 95%-iger Ausbeute nur zum sekundären Allylhydroperoxid¹¹⁵⁾ -, dergleichen Behinderungen bestehen aber nicht für die Methylenprotonen der Ethylgruppe von 24.

Es kann nur davon ausgegangen werden, daß der Anteil dieser 3-exo-Methylenhydroperoxide am Produktgemisch - in analoger Weise wie der der 2-exo-Methylenhydroperoxide - unterhalb der Meßgrenze von 5% liegt.

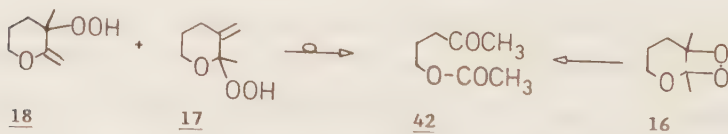
Da ferner das Fehlen einer eindeutigen Zerfalls- bzw. Umlagerungsreaktion den Nachweis dieser Allylhydroperoxide unmöglich machte, wurden für die Photooxygenierungen der Dihydrothiophene 24 und 28 keine Produktverhältnisse bestimmt.

Die Allylhydroperoxide 17 und 18 zeigten wiederum ein völlig anderes Zerfallsverhalten. Wie aus den ^1H -NMR-Spektren hervorgeht, lagerten beide Verbindungen bei Raumtemperatur unter Hock-Spaltung⁶¹⁾ zum Zerfallsprodukt 42 des 1,2-Dioxetans 16 um.

Eine Umlagerung von 17 und 18 zu 16, gefolgt von einer langsameren Zersetzung zu 42, wie es von Y.-Y. Chen *et al.*⁵⁷⁾ (s.a. Kapitel II.2.6.) vorgeschlagen wurde, kann ausgeschlossen werden, da die Signale von 16 im ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches keine Zunahme während des Zerfalls aufwiesen.

Leider kann die Möglichkeit einer Umlagerung von 17 und 18 zu 16, gefolgt von einer schnelleren Zersetzung zu 42, wobei die Signale des 1,2-Dioxetans 16 im ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches etwas schneller verschwinden als die von 17 und 18 nicht völlig ausgeschlossen werden.

Eine solche Reaktionsfolge ist bereits von Farmer *et al.*¹¹⁶⁾ als "Mechanismus" der Hock-Spaltung diskutiert worden.



Wie schon erwähnt (s.a. Kapitel II.3.6.), führt die Photooxygenierung des Schwefel--Analogen 36 bei allen Temperaturen nur zum Zerfallsprodukt 37, d.h., eine Umlagerung wie bei 17 und 18 ist auch hier möglich, aber die entsprechenden Allylhydroperoxide konnten selbst bei tiefen Temperaturen nicht nachgewiesen werden.

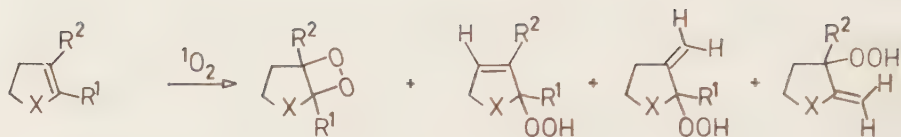
IV.2.3. Produktverteilung der sensibilisierten Photooxygenierungen

Zur Ermittlung der Produktverteilung wurden jeweils mindestens vier unabhängige Photooxygenierungen von jedem Substrat pro Lösungsmittel durchgeführt. Je 1 mmol Olefin wurde in 25 ml O₂-gesättigtem Solvens mit Sensibilisatorkonzentrationen von 5×10^{-4} M für RB und 4×10^{-4} M für TPP gelöst und bei 13 °C, bzw. -10 °C für 19, unter Sauerstoff belichtet (Photooxygenierungsapparatur s. experimenteller Teil).

Nach Aufnahme von einem Äquivalent Sauerstoff wurde das Lösungsmittel bei 0 °C abrotiert, der Rückstand mit CDCl₃ versetzt und sofort ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Produktverteilung wurde aus der Integration über charakteristische Signale *) berechnet.

Die chemischen Verschiebungen der Produkte waren in den meisten Fällen so unterschiedlich, daß gut integriert werden konnte. Nur die Signale des Sulfoxids 23 wurden vollständig von anderen Protonenresonanzen überdeckt, so daß der prozentuale Anteil mit 10 - 15% abgeschätzt wurde.

*) Die Protonen, über die integriert wurde, stehen in Klammern hinter der jeweiligen Verbindung.

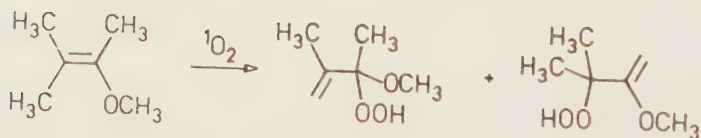


X R¹ R²

<u>1</u>	O	H	H	<u>2</u>	(H _{4,4'})	<u>3</u>	(H ₅)	-	-	
<u>4</u>	O	CH ₃	H	<u>5</u>	(H _{4,4'})	<u>6</u>	(H ₂ ,H ₃)	-	-	
<u>7</u>	O	CH ₃	CH ₃	<u>8</u>	(H _{4,4'})	<u>9</u>	(H ₃)	<u>10</u>	(H ^{b,c})	
<u>11</u>	O	CH ₃	CO ₂ CH ₃	<u>12</u>	(H _{4,4'})	<u>13</u>	(H ₃)	-	<u>14</u>	(H ^{a,b})
<u>19</u>	S	CH ₃	CH ₃	<u>20</u>	(H ₄)	<u>21</u>	(H ₃)	<u>22</u>	(H ^{b,c})	-



15 16 (CH₂⁵) 17 (H^{b,c}) 18 (H^{1,2})



49 50 (H^{4,5}) 51 (H^{b,c})

Ausgangsverbindung Produkte Lösungsmittel	<u>11</u>		<u>15</u>		<u>49</u>	
	[2+2]	En	[2+2]	En	En	En
	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>51</u>
CCl_4	3	83	14	28	52	20
C_6H_6	+	82	14	21	61	18
CHCl_3	35	56	9	30	53	17
CH_2Cl_2	32	59	9	30	54	16
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	39	52	9	26	58	16
CH_3CN	44	50	6	35	55	10
CH_3OH	29	60	11	23	60	17
					70	30
					-	+
					65	35
					68	32
					56	44
					65	35
					67	33

Tab. 14: Produktverteilung (in %) zwischen [2+2]-Cycloaddition und En-Reaktion

+) In Benzol nicht vermessen

Betrachtet man die Produktverteilungen der Dihydrofurane 1, 4 und 7, sowie des Dihydrothiophens 19 (s.a. Tabelle 13), so ergibt sich nur eine geringfügige Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels.

Die Allylhydroperoxide 9 und 10, sowie 21 und 22, werden im Durchschnitt relativ konstant nur zu 5 - 10% gebildet. Ihr Anteil wird in jedem Solvens zugunsten der 1,2-Dioxetane 8 bzw. 20 zurückgedrängt.

Nur für 1 und 4 läßt sich in den unpolaren Lösungsmitteln Benzol und Tetrachlorkohlenstoff überhaupt ein Effekt beobachten. Nur in diesen Solventien bilden die Allylhydroperoxide 3 und 6 den Hauptanteil (z.B. [2+2]: En ca. 3:7 für 2:3), während sich beim Übergang zu den polareren Lösungsmitteln die Produktverhältnisse wieder umkehren ([2+2]: En ca. 7:3 für 2:3).

Die Tendenz, das 1,2-Dioxetan zu bilden, ist für diese Verbindungen also so ausgeprägt, daß die En-Reaktion nur in den unpolaren Solventien Benzol und Tetrachlorkohlenstoff damit konkurrieren kann.

Ganz anders ist die Sachlage allerdings bei den in Tabelle 14 aufgeführten Produktverteilungen.

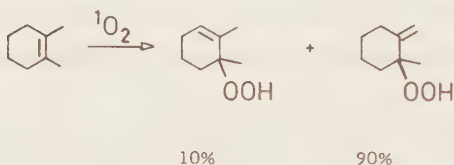
Man erkennt zwar auch für 11 eine Lösungsmittelabhängigkeit nur für Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, jedoch sind die Verhältnisse von 1,2-Cycloaddition und En-Reaktion gegenüber 1, 4, 7 und 19 genau umgekehrt.

Den Hauptanteil bildet immer das Allylhydroperoxid 13, während 14 wiederum relativ konstant zu ca. 12% entsteht. Das 1,2-Dioxetan wird in nennenswertem Maß nur in den polaren Lösungsmitteln gebildet.

Nachdem 11 strukturanalog zu den anderen Dihydrofuranen ist, muß dieses unterschiedliche Verhalten auf den Einfluß der Estergruppe zurückgeführt werden.

Ein Vergleich von Dihydropyran 15 mit den von Bartlett et al.⁹⁶⁾⁹⁷⁾ untersuchten Verbindungen ergibt deutliche Unterschiede. Es ist keine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung erkennbar und das endocyclische Allylhydroperoxid wird, wenn überhaupt, nur zu < 5% gebildet.

Dies wiederum ist der Produktverteilung der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 1,2-Dimethylcyclohexen-1¹¹⁷⁾ vergleichbar.



Der Anteil des 1,2-Dioxetans 16 übersteigt in allen Lösungsmitteln nicht 35%, während 18 zu 60% und 17 zu 16% gebildet wird.

Erwartungsgemäß entsteht bei der sensibilisierten Photooxygenierung des offenkettigen Enolethers 49 kein 1,2-Dioxetan.

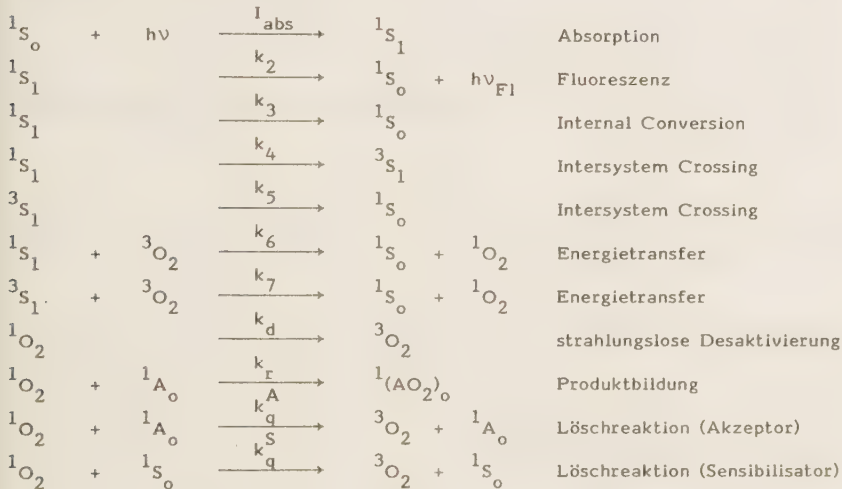
Die Produktverteilung der Allylhydroperoxide entspricht einer statistischen Verteilung und die Variation der Solvenspolarität hat keinen Einfluß.

Um alle diese Ergebnisse mit einem bestimmten Reaktionsmechanismus in Einklang bringen zu können, war es daher unerlässlich, die partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Dipolmomente der Übergangszustände zu ermitteln.

V. Reaktionskinetik der Enol- und Thioenolether

V.1. Reaktionskinetik photosensibilisierter Singulett-Sauerstoff-Reaktionen

Die Kinetik von sensibilisierten Photooxygenierungen besteht aus folgenden Primärprozessen und Folgereaktionen¹⁵⁾³⁹⁾¹¹⁸⁾:



Es bedeuten :

- | | | |
|--------------|---|-----------------------|
| 1S_o | Singulett-Grundzustand | |
| 1S_1 | erster angeregter Singulettzustand | } des Sensibilisators |
| 3S_1 | erster angeregter Triplettzustand | |
| 1A_o | Singulett-Grundzustand des Akzeptors | |
| $^1(AO_2)_o$ | Singulett-Grundzustand des Oxygenierungsprodukts | |
| 3O_2 | Triplett-Grundzustand von Sauerstoff ($^3\Sigma_g^-$) | |
| 1O_2 | Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g$) | |

Die Geschwindigkeit der Produktbildung ist gegeben durch :

$$v = -d[A]/dt = d[AO_2]/dt = I_{abs} \phi_{AO_2} \quad (1)$$

Die Quantenausbeute der Produktbildung gibt folgender Ausdruck wieder :

$$\phi_{AO_2} = \frac{[{}^3O_2]}{k_2+k_3+k_4+k_6[{}^3O_2]} \left[k_6 + \frac{k_4 k_7}{k_5+k_7[{}^3O_2]} \right] \frac{k_r[A]}{k_d+k_r[A]+k_q^A[A]+k_q^S[S]} \quad (2)$$

Die Quantenausbeute der Singulett-Sauerstoff-Bildung ist gegeben durch den ersten Teil dieses Ausdrucks :

$$\phi_{AO_2} = \phi_{1O_2} \frac{k_r[A]}{k_d+k_r[A]+k_q^A[A]+k_q^S[S]} \quad (3)$$

Setzt man (3) in (1) ein, so ergibt sich für die Geschwindigkeit der Produktbildung :

$$v = I_{abs} \phi_{1O_2} \frac{k_r[A]}{k_d+k_r[A]+k_q^A[A]+k_q^S[S]} \quad (4)$$

$I_{abs} \phi_{1O_2}$ wird auch als Effizienz der Singulett-Sauerstoff-Bildung bezeichnet.

Zur Bestimmung von $I_{abs} \phi_{1O_2}$ eignet sich vor allem 2,5-Dimethylfuran (2,5-DMF) als Standardakzeptor.

Wie gezeigt werden konnte¹¹⁹⁾, beeinflussen die Primär- und Folgeprodukte der Photo-oxygenierung von 2,5-DMF die Effizienz der 1O_2 -Bildung nicht.

Mit Konzentrationen von $>5 \times 10^{-6}$ M in CCl_4 und $>5 \times 10^{-4}$ M in Methanol für 2,5-DMF ergibt sich eine lineare Sauerstoffaufnahme mit der Zeit (nullte Ordnung in bezug auf die 2,5-DMF-Konzentration).

Die Effizienz der $^1\text{O}_2$ -Bildung entspricht der Steigung dieser Geraden und damit der limitierenden Geschwindigkeit v_o , deren absolute Werte von der Photooxygenierungsapparatur abhängen und die von allen Akzeptoren erreicht wird, wenn sie in deutlich höheren Konzentrationen als der Halbwertskonzentration eingesetzt werden können.

Reproduzierbare v_o -Werte für 2,5-DMF werden nur erhalten, wenn die Sensibilisatorkonzentration für RB und TPP zwischen 4×10^{-4} M und 10^{-3} M gehalten wird^{100b}). Damit erhält man für 2,5-DMF charakteristische v_o -Werte für jedes Lösungsmittel. Ersetzt man $I_{\text{abs}} \Phi_{^1\text{O}_2}$ in Gleichung (4) durch v_o , so ergibt sich folgender Ausdruck :

$$v = v_o \frac{k_r [A]}{k_d + k_r [A] + k_q^A [A] + k_q^S [S]} \quad (5)$$

und umgeformt :

$$v_o/v = \underbrace{1 + \frac{k_q^A}{k_r}}_y + \underbrace{\left[\frac{k_d}{k_r} + \frac{k_q^S [S]}{k_r} \right]}_{\beta'} [A]^{-1} \quad (6)$$

Für einen gegebenen Akzeptor sind die Werte v_o/v als Funktion von $[A]^{-1}$ aus den Sauerstoff-Aufnahmekurven zu ermitteln und durch Auftragen von v_o/v gegen $[A]^{-1}$ der Achsenabschnitt y und die Steigung β' zu berechnen.

Ist eine Löschreaktion des Akzeptors mit $^1\text{O}_2$ gegeben, so erhält man k_q^A/k_r aus dem Achsenabschnitt ($y \neq 1$).

Wenn die Steigung β' von der Sensibilisatorkonzentration unabhängig ist, wird $k_q^S [S]$ sehr klein im Vergleich zu k_d . Die Steigung entspricht dann der "Halbwertskonzentration des Akzeptors" β ($=k_d/k_r$), woraus schließlich mit Hilfe der Lebensdauern von $^1\text{O}_2$ ($\tau = 1/k_d$) in den entsprechenden Lösungsmitteln die Geschwindigkeitskonstante k_r der Reaktion $^1\text{O}_2 + A \longrightarrow \text{AO}_2$ berechnet werden kann.

Mit dem Quotienten v_0/v eliminiert sich die für die separaten Reaktionsgeschwindigkeiten geltende Apparatekonstante, so daß auf diese Weise absolute Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gemessen werden können.

Solvens	Lebensdauer τ [μs]	$10^{-4} \times k_d (=1/\tau)$ [s^{-1}]
Gasphase	80000 ¹²⁰⁾	0.001
$CFCI_3$	1000 ¹²¹⁾	0.1
CCl_4	700 ¹²²⁾	0.14
C_6H_6	24 ¹²²⁾	4.17
$CHCl_3$	60 ¹²¹⁾	1.67
CH_2Cl_2	105 ¹²¹⁾	0.95
CH_3CN	30 ¹²²⁾	3.33
$(CH_3)_2CO$	26 ¹²²⁾	3.85
CH_3OH	7 ¹²³⁾	14.3
H_2O	2 ¹²³⁾	50.0

Tab. 15 : in dieser Arbeit verwendete Lebensdauern von 1O_2

Für den Fall, daß $k_q^S[S] \geq k_d$ wird, nimmt β' mit der Sensibilisatorkonzentration zu. Um den Wert $\beta = k_d/k_r$ zu erhalten, muß auf eine Sensibilisatorkonzentration von Null extrapoliert werden.

$$\beta' = \beta + \frac{k_q^S}{k_r} [S] \quad (7)$$

Trägt man die aus Gleichung (6) erhaltenen β' -Werte gegen die Sensibilisatorkonzentration $[S]$ auf, so entspricht der Achsenabschnitt dieser Korrelation dem Wert β , während aus der Steigung k_q^S/k_r ermittelt und mit Hilfe von k_r der Wert k_q^S berechnet werden kann.

$$k_r = \frac{k_d}{\beta} \quad ; \quad k_q^S = \text{Steigung} \times k_r.$$

Es konnte gezeigt werden^{100b)}, daß RB in Methanol, Acetonitril und Aceton und TPP in Benzol $^1\text{O}_2$ nicht löschen. In den chlorierten Lösungsmitteln CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 dagegen wird $^1\text{O}_2$ von TPP nahezu gleich schnell gelöscht. Weiterhin erwiesen sich die Werte der Löschkonstanten k_q^S als vom Substrat unabhängig.

In dieser Arbeit wurden die Löschkonstanten k_q^S nur im Falle A = 2,3-Dihydrofuran (1) bestimmt. Die gefundenen k_q^S -Werte stimmten mit denen für A = 2-Methyl-2-buten¹¹⁸⁾ ermittelten gut überein.

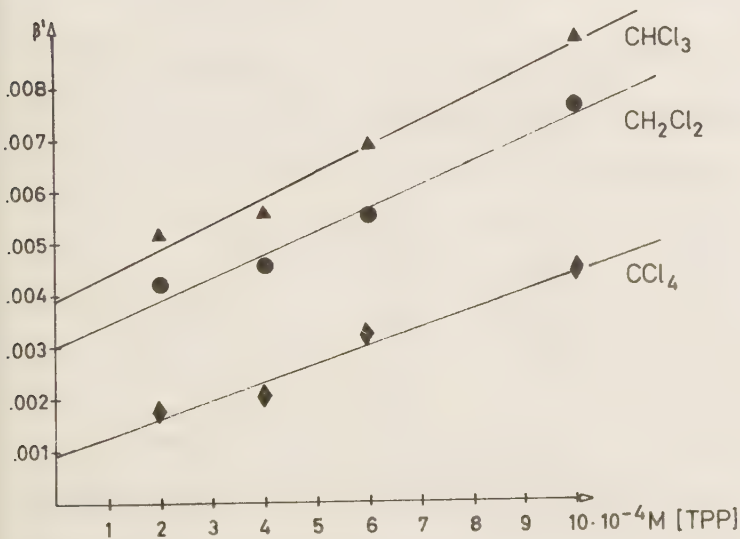


Abb. 40 : Abhängigkeit der β^1 -Werte von der Sensibilisatorkonzentration bei der Photooxygenierung von 1

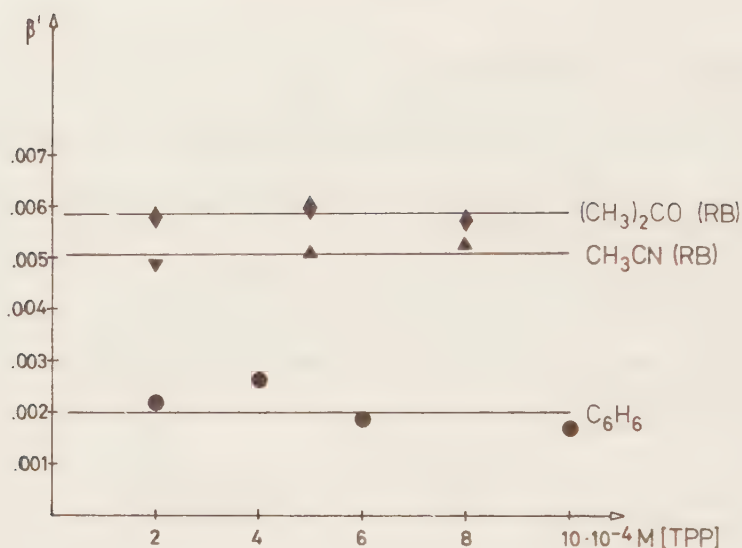


Abb. 41 : Abhängigkeit der β' -Werte von der Sensibilisatorkonzentration bei der Photooxygenierung von 1

Solvens	$k_q^S [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$k_q^S [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	A = 2-Methyl-2-buten ¹¹⁸⁾
CCl_4	9.11×10^6	1.00×10^7	
CHCl_3	2.05×10^7	2.98×10^7	
CH_2Cl_2	1.40×10^7	1.57×10^7	

Tab. 16 : k_q^S -Werte der Photooxygenierung von 1 in chlorierten Lösungsmitteln

Die Möglichkeit, daß TPP auch in Benzol, bzw. RB auch in Methanol, Acetonitril und Aceton $^1\text{O}_2$ löschen, ist natürlich nicht auszuschließen. Wegen der kurzen Lebensdauern von $^1\text{O}_2$ in diesen Solventien ist jedoch $k_d \gg k_q^S[\text{S}]$.

V.2. Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r aus den Korrelationen v_o/v gegen $1/[A]$ für alle Substrate dieser Arbeit erfolgte mit Hilfe eines Computerprogramms^{100b)}, unter Berücksichtigung von k_q^S für TPP in CCl_4 , $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 . Die absoluten k_r -Werte für die dimethylsubstituierten Verbindungen 7, 15 und 19 konnten nur in Methanol bestimmt werden. In allen anderen Lösungsmitteln war die Lebensdauer von 1O_2 zu lang, bzw. konnte die Akzeptoranfangskonzentration aus meßtechnischen Gründen nicht weiter erniedrigt werden (typischer Wert $[A]_o \geq 8 \times 10^{-3}$ M). In diesen Fällen erreichte die Reaktionsgeschwindigkeit v immer die limitierende Geschwindigkeit v_o .

Wie die kinetische Analyse ergab, ist die "physikalische" Löschung von 1O_2 durch alle in dieser Arbeit verwendeten Akzeptoren gegenüber der "chemischen" Löschung (=Reaktion) vernachlässigbar gering: $k_q^A/k_r \ll 1$, da $y \approx 1 \pm 0.1$.

Akzeptor	$10^4 \times \beta$ [M]	$10^{-7} \times k_r$ [$M^{-1}s^{-1}$]
2,5-DMF	7.95	18.03
<u>7</u>	13.30	10.89
<u>15</u>	29.58	4.86
<u>19</u>	19.93	7.28

Tab. 17: β - und k_r -Werte für 7, 15 und 19 (in Methanol)

Die für 2,5-DMF ermittelten β - und k_r -Werte stimmen ausgezeichnet mit den Literaturdaten überein¹¹⁸⁾¹²⁴⁾. Die beiden strukturverwandten Verbindungen 7 und 19 zeigen innerhalb der Fehlergrenze (5 - 8%) gleiche Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, während der k_r -Wert für 15 nur ca. halb so groß ist.

Dihydrofuran 4 nimmt in der Reaktionsgeschwindigkeit eine Mittelstellung zwischen den "schnellen" Verbindungen 7, 15 und 19 und den "langsamen" 1 und 11 ein. Für 4 konnten die β - und k_r -Werte nur in Methanol, Acetonitril, Aceton und Benzol bestimmt werden, weil in allen anderen Lösungsmitteln die Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ zu lang war, bzw. die Akzeptoranfangskonzentration nicht weiter erniedrigt werden konnte.

Immerhin war es möglich, ein unpolares Solvens zu vermessen, so daß eine Korrelation von Lösungsmittelpolarität und partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durchgeführt werden konnte.

Solvens	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	$10^{-4} \times k_d [\text{s}^{-1}]$	$10^4 \times \beta [\text{M}]$	$10^{-7} \times k_r [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$\log k_r$
C_6H_6	0.232	4.20	28.5	1.51	7.179
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0.465	3.80	13.6	2.83	7.452
CH_3OH	0.477	14.3	104.1	1.38	7.140
CH_3CN	0.480	3.30	9.74	3.42	7.534

Tab. 18 : Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 4

Auf den ersten Blick läßt sich kein gravierender Einfluß der Solvenspolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit feststellen. Innerhalb der Fehlergrenze liegen die k_r -Werte alle im gleichen Bereich.

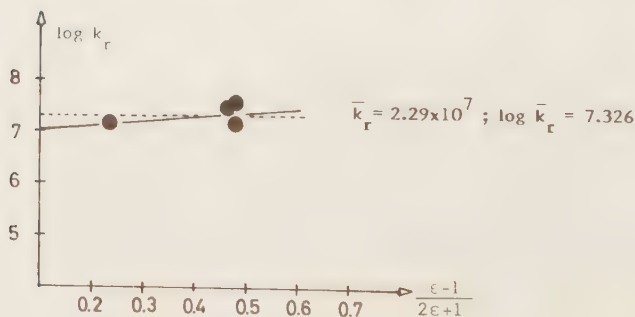


Abb. 42 : Korrelation der Solvenspolarität mit der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r von 4

Aus Abbildung 42 wird ersichtlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion von $^1\text{O}_2$ mit 4 nur in sehr geringem Maße von der Solvenspolarität abhängt, wie die geringen Unterschiede der k_r -Werte schon vermuten ließen.

Solvens	$10^{-6} \times k_r^{[2+2]} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$\log k_r^{[2+2]}$	$10^{-6} \times k_r^{\text{En}} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$\log k_r^{\text{En}}$
C_6H_6	7.85	6.895	5.13	6.710
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	22.08	7.344	6.23	6.794
CH_3CN	29.04	7.463	7.10	6.851

Tab. 19 : partielle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der [2+2]-Cycloaddition und En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 4^{*)}

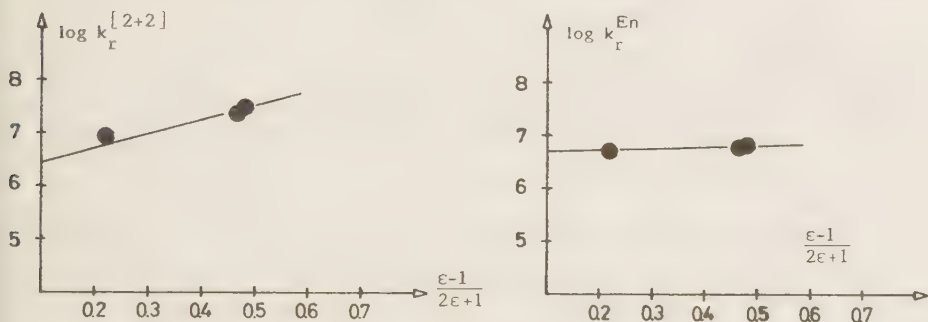


Abb. 43 : Korrelation der partiellen $\log k_r$ -Werte mit der Solvenspolarität

Erwartungsgemäß erweist sich die En-Reaktion als wenig, die [2+2]-Cycloaddition dagegen als stärker abhängig von der Polarität des Lösungsmittels.

Durch Anwenden der Kirkwood-Laidler-Eyring-Gleichung¹²⁵⁾ auf die partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten können die Dipolmomente $\mu^\ddagger$ der Übergangszustände von [2+2]-Cycloaddition und En-Reaktion berechnet werden.

^{*)} Wegen Bildung eines Additionsprodukts in Methanol konnte die Produktverteilung und damit die partiellen k_r -Werte in Methanol nicht bestimmt werden.

$$\mu_{\ddot{U}Z}^2 = r_{\ddot{U}Z}^3 \left[\left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \right) + 2.303 S k_B T \right] \quad (8)$$

mit A = Enolether A, B = 1O_2 , S = Steigung der Korrelationen von $\log k_r$ mit der Lösungsmittelpolarität und k_B = Boltzmann-Konstante. Nähere Erläuterungen zu Gleichung 8 werden im Anhang II gegeben.

	μ [D]	Molvolumen [cm ³]	Radius r [Å]	S
O ₂	0	28.1	2.23	
<u>4</u>	1.14 ¹²⁷⁾	91.24	3.31	2.1313([2+2]) 0.4775(En)
ÜZ	3.26 ([2+2]) 1.91 (En)	116.34	3.59	

Tab. 20 : Zur Berechnung der Dipolmomente der Übergangszustände der 1O_2 -En-Reaktion und der 1O_2 -[2+2]-Cycloaddition mit 4

Die Dipolmomente beider 1O_2 -Reaktionen sind relativ klein, d.h., stark polare Übergangszustände, die vom Lösungsmittel stabilisiert werden könnten, werden nicht durchlaufen.

Die vergleichsweise "langsam" reagierenden Verbindungen 1 und 11 konnten in allen zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln vermessen werden.

Die Korrelationen der $\log k_r$ -Werte mit der Solvenspolarität konnten daher über sieben Meßpunkte erstellt und damit auf eine breitere Basis als bei 4 gestellt werden.

Solvens	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	$10^{-4} \times k_d [s^{-1}]$	$10^3 \times \beta [M]$	$10^{-6} \times k_r [M^{-1}s^{-1}]$	$\log k_r$
CCl_4	0.222	0.14	0.92	1.52	6.182
C_6H_6	0.232	4.20	19.93	2.11	6.324
$CHCl_3$	0.356	1.67	3.93	4.25	6.628
$CHCl_3^{126)}$	0.356	0.40 ^{a)}	3.93	1.02	6.001
CH_2Cl_2	0.420	0.95	3.02	3.15	6.498
$(CH_3)_2CO$	0.465	3.80	13.99	2.72	6.434
CH_3OH	0.477	14.3	58.23	2.46	6.390
CH_3CN	0.480	3.30	7.11	4.64	6.667

Tab. 21 : Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion von 1O_2 und 1

Auch für 1 läßt sich kein starker Einfluß der Solvenspolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit feststellen. Die k_r -Werte variieren kaum beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln.

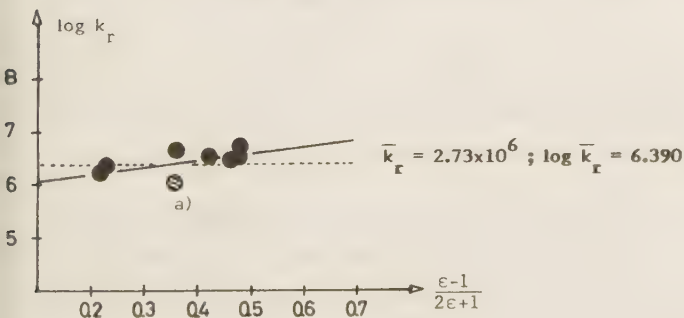


Abb. 44 : Korrelation der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion von 1O_2 mit 1 mit der Solvenspolarität

a) berechnet mit der Lebensdauer von 1O_2 , $\tau = 250 \mu s$, nach Lit. 126)

Solvens	$10^{-5} \times k_r^{[2+2]}$	$\log k_r^{[2+2]}$	$10^{-6} \times k_r^{\text{En}}$	$\log k_r^{\text{En}}$
CCl_4	3.65	5.562	1.16	6.063
C_6H_6	6.75	5.829	1.43	6.157
CHCl_3	31.03	6.492	1.14	6.060
$\text{CHCl}_3^{126)}$	7.45	5.872	0.28	5.440
CH_2Cl_2	23.31	6.368	0.82	5.913
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	19.91	6.286	0.79	5.897
CH_3CN	32.48	6.512	1.39	6.144

} nicht gewertet

Tab. 22 : partielle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der [2+2]-Cycloaddition und der En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 1^{*)}

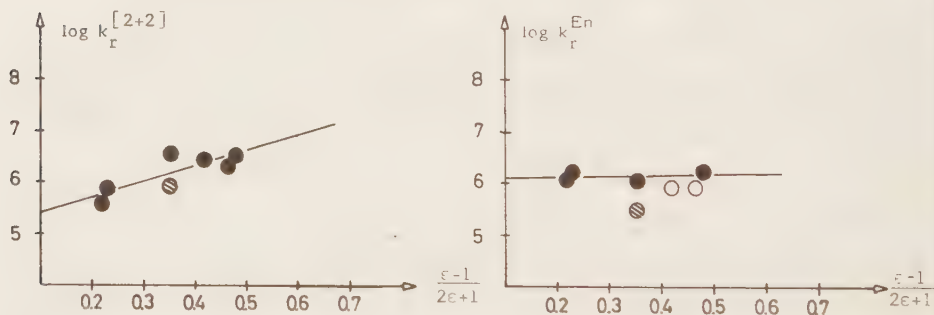


Abb. 45 : Korrelation der partiellen $\log k_r$ -Werte von 1 mit der Solvenspolarität

Wie bei 4 erweist sich die Reaktionsgeschwindigkeit der [2+2]-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ mit 1 als stärker von der Polarität des Lösungsmittels abhängig als die En-Reaktion. Es war allerdings notwendig, zwei $\log k_r$ -Werte nicht zu berücksichtigen (s.o.), da sonst die Steigung negative Werte (-0.44) angenommen hätte.

*) s.a. Fußnote S. 95

	μ [D]	Molvolumen [cm ³]	Radius r [Å]	S
O ₂	0	28.1	2.23	
<u>1</u>	1.32 ¹²⁸⁾	75.61	3.11	2.9689 ([2+2]) 0.0940 (En)
ÜZ	3.62 ([2+2])	100.71	3.42	
	1.63 (En)			

Tab. 23 : Zur Berechnung der Dipolmomente der Übergangszustände der ¹O₂-En-Reaktion und der ¹O₂-[2+2]-Cycloaddition mit 1

Die Dipolmomente der Übergangszustände der [2+2]-Cycloaddition und der En-Reaktion von ¹O₂ mit 1 liegen in der gleichen Größenordnung wie die von 4. Das bedeutet, daß die Ladungstrennung im Übergangszustand von 1 ebenfalls nicht sehr stark ausgeprägt ist und das Lösungsmittel wenig zur Stabilisierung beitragen kann.

Solvens	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	$10^{-4} \times k_d$ [s ⁻¹]	$10^2 \times \beta$ [M]	$10^{-5} \times k_r$ [M ⁻¹ s ⁻¹]	log k _r
CCl ₄	0.222	0.14	0.72	1.95	5.290
C ₆ H ₆	0.232	4.20	21.11	1.99	5.299
CHCl ₃	0.356	1.67	5.70	2.93	5.467
CHCl ₃ ¹²⁶⁾	0.356	0.40	5.70	0.70	4.846
CH ₂ Cl ₂	0.420	0.95	4.05	2.35	5.370
(CH ₃) ₂ CO	0.465	3.80	6.34	5.99	5.778
CH ₃ OH	0.477	14.3	19.46	7.35	5.866
CH ₃ CN	0.480	3.33	3.77	8.83	5.946

Tab. 24 : Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion von ¹O₂ mit 11

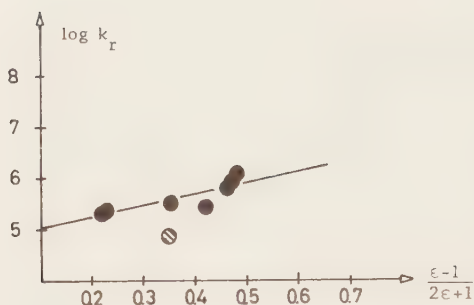


Abb. 46 : Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 11

Solvens	$10^{-5} \times k_r^{[2+2]}$	$\log k_r^{[2+2]}$	$10^{-5} \times k_r^{\text{En}}$	$\log k_r^{\text{En}}$
CCl_4	0.059	3.767	1.89	5.277
C_6H_6	0.080	3.901	1.91	5.281
CHCl_3	1.03	5.011	1.90	5.280
$\text{CHCl}_3^{126)}$	0.25	4.390	0.46	4.658
CH_2Cl_2	0.75	4.876	1.60	5.204
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2.34	5.368	3.65	5.563
CH_3OH	2.13	5.329	5.22	5.718
CH_3CN	3.89	5.589	4.94	5.694

Tab. 25 : partielle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der 1,2-Cycloaddition und der En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 11

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Gesamtreaktion und der partiellen Reaktionen von $^1\text{O}_2$ mit 11 sind wesentlich stärker von der Polarität des Lösungsmittels abhängig als die von 1 und 4. Erwartungsgemäß variiert die Geschwindigkeit der [2+2]-Cycloaddition mehr mit der Solvenspolarität als die der En-Reaktion.

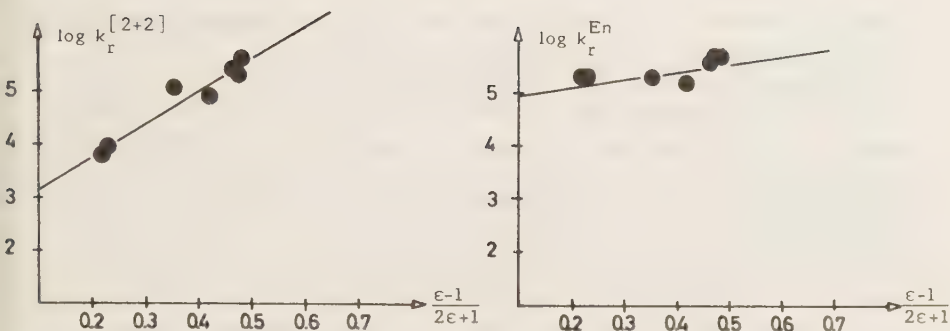


Abb. 47 : Korrelation der partiellen $\log k_r$ -Werte von 11 mit der Solvenspolarität

Nicht nur die Produktverteilung der sensibilisierten Photooxygenierung von 11 unterscheidet sich erheblich von der der anderen Dihydrofurane, auch die Reaktionsgeschwindigkeit ist um ein bis zwei Zehnerpotenzen kleiner als die von 1, 4 und 7.

Von 11 ist zwar kein Dipolmoment bekannt, jedoch läßt es sich aus Inkrementen zu ca. 2.50 - 2.90 D abschätzen.

Die zur Berechnung des Molvolumens (und damit des Radius) von 11 notwendige Dichte ist ebenfalls nicht bekannt. Sie wurde zu 1.12 g/cm^3 (Dichte von Furancarbonsäure-ethylester 1.1174 g/cm^3 , Smp. 34 - 35 °C, Molekulargewicht 140.14) angenommen.

Mit diesen geschätzten Werten ergibt sich für 11 :

	μ [D]	Molvolumen [cm^3]	Radius r [Å]	S
O_2	0	28.1	2.23	
<u>11</u>	2.50 - 2.89	127.3	3.70	6.2511 ([2+2]) 1.4066 (En)
ÜZ	6.45 - 6.65 ([2+2]) 3.89 - 4.20 (En)	152.4	3.92	

Tab. 26 : Zur Berechnung der Dipolmomente der Übergangszustände der 1,2-Cycloadition und der En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 11

Diese Dipolmomente der Übergangszustände sollten zwar mit Vorsicht interpretiert werden, da es sich nur um Schätzwerte handelt, jedoch kann man - auch im Hinblick auf die Polaritätsabhängigkeit der partiellen k_r -Werte - wohl davon ausgehen, daß in beiden Übergangszuständen mehr Ladungstrennung auftritt als bei 1 und 4. Da aber bereits die Ausgangsverbindung 11 gegenüber 1 und 4 durch den Estersubstituenten eine erhöhte Polarität aufweist, ist dies auch für die entsprechenden Übergangszustände der Reaktion mit 1O_2 zu erwarten. Die für 11 bestimmten Dipolmomente lassen also nicht den Schluß zu, daß 11 nach einem anderen Reaktionsmechanismus reagiert als 1 und 4.

V.3. Diskussion der Ergebnisse

Es sind bis heute mehrere Faktoren bekannt, die die Geschwindigkeit der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Olefinen bestimmen.

Für die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich vor allem die Elektronendichte der Doppelbindung als bedeutend. Sowohl Hetero- (O,N,S) als auch Alkylsubstituenten, bzw. eine Kombination aus beiden, beschleunigten die Reaktion um 2 - 4 Zehnerpotenzen³⁹⁾.

So fanden Gollnick et al.¹¹⁷⁾ bei der Photooxygenierung von Cyclopenten und -hexenen mit zunehmender Methylsubstitution eine Beschleunigung um den Faktor 100.



$$k_r [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}] : 2.21 \times 10^5$$



$$9.22 \times 10^5$$



$$9.52 \times 10^6$$

$$k_r [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}] :$$

(in Methanol)



$$2.67 \times 10^4$$



$$2.02 \times 10^5$$



$$3.86 \times 10^6$$

$$k_r [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}] :$$

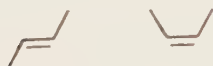
(in Methanol)

Hurst und Schuster¹²⁹⁾ berichteten von einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Methylsubstitution um 4 Zehnerpotenzen bei der Photooxygenierung von Ethylenen (s.a. Lit. 39).

Die für Enolether¹³⁰⁾ und Enamine⁴⁹⁾ bekannten k_r -Werte liegen mit wenigen Ausnahmen im Bereich von $10^6 - 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Estersubstituenten an der Doppelbindung verringern dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit um das bis zu Zehntausendfache¹³¹⁾.

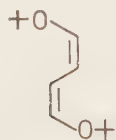
Als weiterer wichtiger Faktor bei der En-Reaktion erwies sich die Konformation des zu abstrahierenden Protons.

Wie schon in IV.1. erwähnt, können Methyl- und Methoxysubstituenten die Richtung des Angriffs von $^1\text{O}_2$ bestimmen, zugleich tritt jedoch eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit ein, wenn die Konformation des zu abstrahierenden Protons günstig ist, bzw. eine Herabsetzung, wenn sie ungünstig ist¹³²⁾.

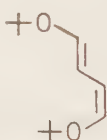


$$k_{\text{CS}_2} : 7.2 \times 10^3 \quad 4.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ (Lit. 132)}$$

Bei der Photooxygenierung von isomeren 1,4-Di-tert.butoxy-1,3-butadienen (EE, EZ und ZZ) beobachteten Clennan *et al.*¹³³⁾ einen Einfluß der Konfiguration des Substrats sowohl auf die Produktverteilung als auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Autoren führten dies auf einen Wechsel im Reaktionsmechanismus der verschiedenen Isomeren zurück.

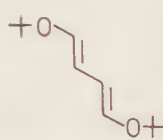


$$\begin{array}{l} \text{ZZ} \\ (\text{CH}_3)_2\text{CO} : \\ 1.5 \times 10^7 \end{array}$$



EZ

$$5.7 \times 10^7$$



EE

$$9.1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

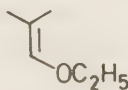
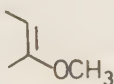
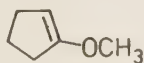
Wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Olefinen einen polaren Übergangszustand durchläuft, so sollte auch die Polarität des Lösungsmittels einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Die von Gollnick *et al.*¹¹⁷⁾ untersuchten Verbindungen zeigten zwar beim Übergang von unpolaren in polare Medien eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit um 2 Zehnerpotenzen, jedoch wurde später erläutert¹¹⁸⁾, daß für die k_r -Werte die k_q^S -Werte der Löschreaktion von $^1\text{O}_2$ durch p-RB in chlorierten Lösungsmitteln nicht berücksichtigt werden konnten und sich die Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von Benzol zu Acetonitril nicht erhöhte.

Für Enolether¹³⁰⁾ und Enamine⁴⁹⁾ konnten im allgemeinen ebenfalls nur geringe Polaritätseffekte beobachtet werden.

Bei Verbindungen, die mit $^1\text{O}_2$ sowohl die [2+2]-Cycloaddition als auch die En-Reaktion eingehen können, sollte nach Jefford *et al.*¹³⁴⁾ eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Solvenspolarität auftreten.

Gorman *et al.*⁹⁰⁾ fanden jedoch nur eine Abhängigkeit um den Faktor 10 bei der Photoxygenierung verschiedener Enolether.



$$\text{C}_6\text{H}_6 : 2.4 \times 10^6$$

$$2.5 \times 10^6$$

$$1.6 \times 10^7 \quad \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$\text{CH}_3\text{CN} : 2.5 \times 10^7$$

$$2.4 \times 10^7$$

$$3.9 \times 10^7 \quad \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Für 3,4-Dihydro-2H-pyran⁵⁷⁾⁹⁶⁾⁹⁷⁾ existieren nur relative k_r -Werte, die sich jedoch mit einem Faktor von 5 - 6 als von der Lösungsmittelpolarität abhängig erwiesen.

Schließlich fanden *Hurst et al.*¹³⁵⁾ bei der Photooxygenierung verschiedener Enolester, daß eine Estergruppe an der Doppelbindung die Reaktionsgeschwindigkeit zwar insgesamt verringerte, die Größenordnung jedoch unabhängig von der weiteren Struktur die gleiche blieb (ca. $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Aus dieser Beobachtung, daß unterschiedlich substituierte Enolester bei der Reaktion mit $^1\text{O}_2$ zwar die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit aufwiesen, aus der Produktverteilung aber zu ersehen war, daß verschiedene Reaktionswege bevorzugt wurden, schlossen die Autoren, daß geschwindigkeits- und produktbestimmender Schritt nicht übereinstimmen.

Bis auf 11 weisen alle in dieser Arbeit vermessenen Enol- und Thioenolether erwartungsgemäß hohe k_r -Werte auf.

Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 1 ($k_r = 3.12 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 4 ($k_r = 1.38 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und 7 ($k_r = 10.89 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in Methanol, so entspricht die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit pro Methylgruppe ungefähr einer Zehnerpotenz.

Das Ester-substituierte 2,3-Dihydrofuran 11 dagegen weist eine um den Faktor 100 verringerte Reaktionsgeschwindigkeit ($k_r = 7.35 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) gegenüber 7 auf.

Die Estergruppe erniedrigt - analog den Enolestern - die Elektronendichte der Doppelbindung so, daß wesentlich längere Reaktionszeiten benötigt werden.

Die k_r -Werte von 1, 4, 7 und 19 zeigen, ebenfalls im Gegensatz zu 11, keine Abhängigkeit von der Solvenspolarität.

Die in erster Näherung unabhängige Reaktionsgeschwindigkeit von 1, 4, 7, 15 und 19, aber unterschiedliche Produktverteilung von 1, 4, 7 und 19 gegenüber 15, sowie die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von 11, deuten auf getrennte geschwindigkeits- und produktbestimmende Schritte hin.

Die Dipolmomente der Übergangszustände von 1 ($\mu^\ddagger = 3.62$ D für die 1,2-Cycloaddition und 1.63 D für die En-Reaktion) und 4 ($\mu^\ddagger = 3.26$ D für die 1,2-Cycloaddition und 1.91 D für die En-Reaktion) weisen auf eine geringe Stabilisierung des Übergangszustands der [2+2]-Cycloaddition und auf keine Beteiligung am Übergangszustand der En-Reaktion durch polare Solventien hin.

Für 11 dagegen kann man von einem deutlichen Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf den Übergangszustand der 1,2-Cycloaddition ausgehen. Der Reaktionsmechanismus sollte dennoch nicht allzu verschieden von dem der anderen Substrate sein, da der Einfluß der Estergruppe auch für die entsprechenden Übergangszustände höhere Polaritätsanforderungen notwendig macht.

Die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit von 1 zu 4 zu 7, 15 und 19 kann also auf die zunehmende Elektronendichte der Doppelbindung, und die abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit für 11 auf die Verringerung der Elektronendichte der Doppelbindung zurückgeführt werden.

Die Abhängigkeit der Produktverteilung und der Reaktionsgeschwindigkeit von der Struktur des Substrats und die Rückschlüsse, die man daraus auf den Reaktionsmechanismus ziehen kann, sind Gegenstand des nächsten Kapitels.

VI. Reaktionsmechanismen der [2+2]-Cycloaddition und der En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Enol- und Thioenolethern

VI.1. Literatur

Sowohl für die [2+2]-Cycloaddition als auch für die En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Olefinen werden mehrere unterschiedliche Reaktionsmechanismen diskutiert.

Obwohl heute einige Reaktionswege entweder ganz ausgeschlossen oder zumindest als sehr unwahrscheinlich angesehen werden können, gelang es noch nicht, den beiden Reaktionsmodi eindeutige Mechanismen zuzuordnen. Es erhebt sich die Frage, ob dies überhaupt generell möglich ist.

Bei der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Olefinen ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Elektronendichte der Doppelbindung abhängig, d.h., mit zunehmender Nucleophilie (bzw. abnehmendem Ionisierungspotential) der π -Bindung beschleunigt sich die Reaktion mit dem elektrophilen Partner $^1\text{O}_2$. So erhöhen z.B. Alkylsubstituenten die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl bei der [4+2]-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ an cis-1,3-Diene (Diels-Alder-Reaktion) als auch bei der [2+2]-Cycloaddition und bei der En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Olefinen um den Faktor 10 - 100 pro Gruppe.

Die Solvenspolarität hat praktisch keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der [4+2]-Cycloaddition, einen geringen auf die der En-Reaktion und einen merklichen auf die der [2+2]-Cycloaddition¹¹⁸⁾¹¹⁹⁾.

Die Aktivierungsenthalpie von $^1\text{O}_2$ -Reaktionen beträgt im Durchschnitt 1 - 5 kcal/mol¹³⁶⁾, so daß nur ein geringer Temperatureffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wird. Die hohe Aktivierungsentropie von -20 bis -40 e.u.¹³⁵⁻¹³⁷⁾ weist dagegen auf einen hoch geordneten Übergangszustand hin. Die Gesamtreaktion ist stark exotherm¹³⁹⁾.

Im folgenden sollen kurz die verschiedenen mechanistischen Vorschläge zur 1,2-Cycloaddition und zur En-Reaktion erläutert werden.

VI.1.1. [2+2]-Cycloaddition

Für die Bildung von 1,2-Dioxetanen stehen fünf unterschiedliche Reaktionsmechanismen zur Diskussion ³⁹⁾⁴⁰⁾ :

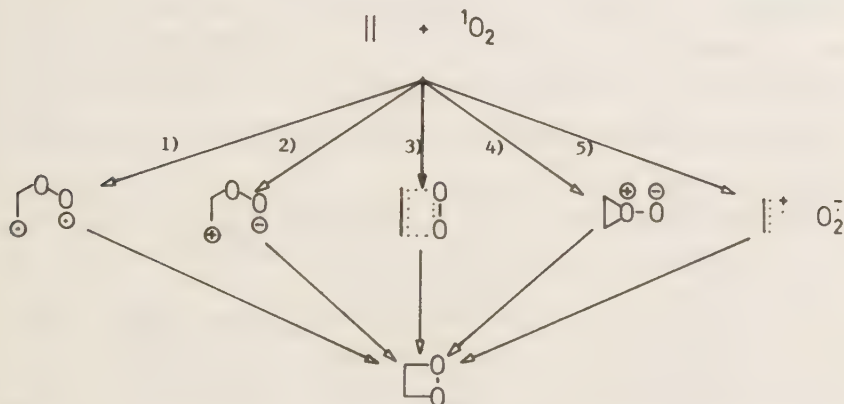


Abb. 48 : Mögliche Reaktionsmechanismen der [2+2]-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ mit Olefinen

Harding und Goddard¹⁰⁵⁾ postulierten auf Grund von ab-initio-thermochemischen Berechnungen biradikalische Zwischenstufen (Weg 1). Experimentell konnte jedoch nachgewiesen werden, daß ein zu erwartender Verlust der Konfiguration⁴⁷⁾ nicht eintrat und Radikalfänger¹³⁸⁾ die Reaktion nicht beeinflussen.

Eine konzertierte $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$ -Cycloaddition (Weg 3) ist nach orbitalsymmetrischen Betrachtungen ausgeschlossen¹³⁹⁾.

Wenn das HOMO des Olefins jedoch energetisch höher liegt als das LUMO von $^1\text{O}_2$ und somit ein Elektronentransfer stattfinden kann, ist eine $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$ -Addition erlaubt.

Diese Charge-Transfer-Zwischenstufen wurden für Olefine mit niedrigem Ionisierungspotential, wie z.B. Vinyl ether, Enamine und andere elektronenreiche Olefine vorgeschlagen (Weg 5) ¹⁴⁰⁾.

Wie Zaklika et al. ^{130c)} jedoch bei der sensibilisierten Photooxygenierung von 2,3-Diaryl-1,4-dioxenen zeigen konnten, korrelierten die $\log k_r$ -Werte der 1O_2 -Reaktion nicht mit den Oxidationspotentialen der Verbindungen, wie es für eine Elektronen-Transfer-Reaktion nach der Rehm-Weller-Gleichung ¹⁴¹⁾ zu erwarten wäre, so daß dieser Reaktionsweg ausgeschlossen werden kann.

Nicht symmetrieverboten ist die [$\pi 2_s + \pi 2_a$]-Cycloaddition mit 1O_2 als antarafacialem Partner, wie sie von Bartlett ¹⁴²⁾ vorgeschlagen wurde.

Nachdem viele Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen mit elektronenreichen Olefinen über dipolare Zwischenstufen reagieren ¹⁴³⁾, wurde die Vermutung geäußert, daß auch die [2+2]-Cycloaddition von 1O_2 mit solchen Verbindungen über diesen Mechanismus verlaufen könnte (Weg 2) :

Foot et al. ¹⁴⁴⁾ und Yamaguchi et al. ¹⁴⁵⁾ postulierten einen Reaktionsmechanismus mit 1,4-Zwitterionen als Zwischenstufen besonders für Enamine.

Jefford et al. ⁸⁹⁾⁹¹⁾ und Saito et al. ^{89a)} vermuteten solche Zwitterionen bei der Photooxygenierung von Methoxynorbornen bzw. substituierten Indolen, weil Methanoladditionsprodukte beobachtet wurden, die offenbar nicht durch die Addition von Methanol an die entsprechenden 1,2-Dioxetane gebildet worden waren (s.a. Kapitel III.2.).

Auch Dewar und Thiel ¹⁴⁶⁾ beschrieben in MINDO/3-Berechnungen für elektronenreiche Olefine einen Mechanismus über zwitterionische Zwischenstufen.

Am Beispiel des 3,4-Dihydro-2H-pyrans schlugen sie als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Bildung eines 1,4-Zwitterions über einen frühen, eduktähnlichen und somit unpolaren Übergangszustand ($\ddot{U}Z_1$, Abbildung 49) vor. Daher sollte - in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ⁹⁶⁾ - nur ein geringer oder gar kein Lösungsmittelleffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten sein.

Als nächstes sollte die Umlagerung der zwitterionischen Zwischenstufe entweder über einen polaren Übergangszustand ($\ddot{U}Z_2$, $\mu^\ddagger = 8.59$ D) in ein 1,2-Dioxetan oder über einen unpolaren Übergangszustand ($\ddot{U}Z_3$) in eine Perepoxid-Zwischenstufe, die wiederum über einen weiteren unpolaren Übergangszustand ($\ddot{U}Z_4$, $\mu^\ddagger = 2.94$ D) zu einem Allylhydroperoxid reagieren kann, erfolgen.

Beide Übergangszustände $\ddot{U}Z_2$ und $\ddot{U}Z_4$ sollten produktbestimmend sein, da $\ddot{U}Z_2$ in Abhängigkeit von der Solvenspolarität und $\ddot{U}Z_4$ unabhängig davon gebildet werden sollte.

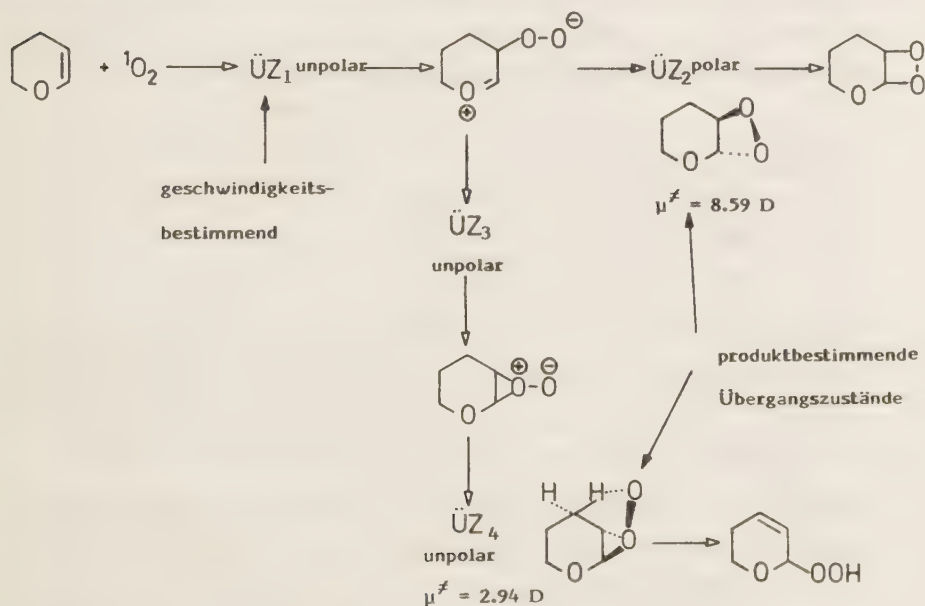
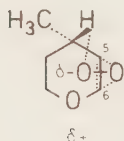


Abb. 49 : von Dewar und Thiel¹⁴⁶⁾ berechneter Reaktionsverlauf der Photooxygenierung von 3,4-Dihydro-2H-pyran

Demgegenüber ließen sich die von *Bartlett et al.*⁹⁷⁾ gemessenen kinetischen und Produkt-Isotopeneffekte der Reaktion von methylsubstituierten 2,3-Dihydro-4*H*-pyranen mit $^1\text{O}_2$ mit mehreren mechanistischen Modellen vereinbaren.

1,2-Dioxetane und Allylhydroperoxide könnten über zwei unabhängige konzertierte Prozesse mit ungleicher Bildung der Bindungen und partieller Ladungstrennung, über eine gemeinsame Perepoxid-Zwischenstufe oder über einen dem Perepoxid vorgelagerten Komplex entstanden sein. Auf jeden Fall implizierten die Isotopeneffekte einen späten, produktähnlichen geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand mit erheblicher Rehybridisierung von sp^2 zu sp^3 an C_5 und wenig Beteiligung von C_6 .



Perepoxidische Zwischenstufen (Weg 4) wurden vor allem für nicht aktivierte einfache Olefine vorgeschlagen¹⁴⁷⁾. *Inagaki et al.*^{147e)} bezeichneten das Perepoxid als "quasi-intermediate", das zwar vorhanden, aber zu kurzlebig sein sollte, um abgefangen werden zu können.

*Dewar und Thiel*¹⁴⁶⁾ beschrieben z.B. für die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Ethylen die Übergangszustände, die zum Perepoxid führen, als eduktähnlich und wenig polar. Die Bildung des 1,2-Dioxetans sollte dann über einen polareren Übergangszustand verlaufen, der jedoch energetisch so hoch liegt, daß die Rückreaktion zu den Ausgangsverbindungen mit der Cycloaddition konkurrieren sollte.

Zwitterionische Zwischenstufen sollten dagegen, wie schon erwähnt, nur für elektro-nenreiche Olefine möglich sein.

Neuere theoretische Berechnungen¹⁴⁸⁾ favorisieren ebenfalls Perepoxid-Zwischenstufen, allerdings postulieren die Autoren hier die entsprechenden Übergangszustände - ähnlich wie *Bartlett et al.*⁹⁷⁾ - als produktähnlich. In diesem Fall sollten aber Lösungsmittelleffekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten sein. Das Dipolmoment des zum Perepoxid führenden Übergangszustands wurde mit $\mu^{\ddagger} = 4.19$ D angegeben.

Der Reaktionsverlauf über zwitterionische Zwischenstufen oder über eine konzertierte $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Cycloaddition für aktivierte Olefine wurde von den Autoren¹⁴⁸⁾ nicht ausgeschlossen.

*Gorman et al.*⁹⁰⁾ schließlich, entwickelten für die Photooxygenierung von Enolethern (s.a. Kapitel V.2.) ein weiteres mechanistisches Modell.

Aus der Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Verbindungen (mit Ausnahme von Methoxynorbornen) von der Solvenspolarität, den Aktivierungsenergien nahe Null und den stark negativen Aktivierungsentropien schlossen sie auf die reversible Bildung eines Exciplexes als erstem Reaktionsschritt, gefolgt von Übergangszuständen, die einem konzertierten Reaktionsverlauf entsprechen - d.h., wenig polar für die En-Reaktion und etwas polarer für die 1,2-Cycloaddition - und ohne weitere Zwischenstufen zu den Produkten führen.

Unterschiede in den Reaktivitäten der Enolether wurden durch eine Änderung der Entropieanforderungen in Abhängigkeit von der Substitution erklärt - i.e., substituierte Enolether könnten durch β -allylische C-H-Hyperkonjugation die Polarität des Übergangszustands vermindern und somit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

Zusammengefaßt sollte also ein Reaktionsmechanismus für die 1,2-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ mit Olefinen folgende Phänomene erklären können :

1. Die Abhängigkeit sowohl der Konkurrenz der 1,2-Cycloaddition mit der En-Reaktion als auch der Sauerstoff-Aufnahmegeschwindigkeit von der Struktur des Olefins.
2. Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Solvenspolarität.
3. Die Abhängigkeit der Produktverteilung zwischen 1,2-Dioxetanen und Allylhydroperoxiden von der Lösungsmittelpolarität zumindest in einem Fall.
4. Der Erhalt der Stereochemie von Polyalkoxyolefinen.
5. Die Bildung von Additionsprodukten mit Methanol.
6. Kinetische und Produktisotopeneffekte.

Wahrscheinlich dürfte es schwierig sein, für alle Substrate einen einzigen, generell wirksamen Mechanismus zu finden.

VI.1.2. En-Reaktion

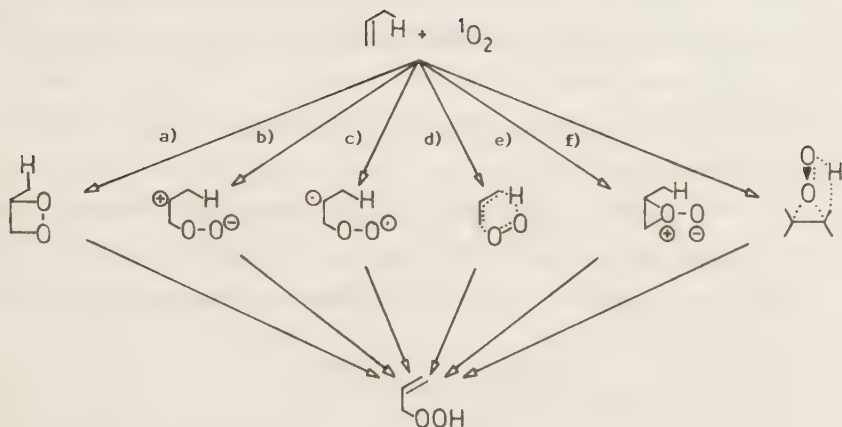


Abb. 50 : Mögliche Mechanismen der $^1\text{O}_2$ -En-Reaktion mit Olefinen

Auch für die En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Olefinen werden die verschiedensten Reaktionsmechanismen diskutiert.

Endgültig widerlegt werden konnte bisher nur die erste Möglichkeit (Weg a), da 1,2-Dioxetane nachweislich nicht zu Allylhydroperoxiden umlagern, sondern zu Carbonylverbindungen zerfallen⁶⁷⁾.

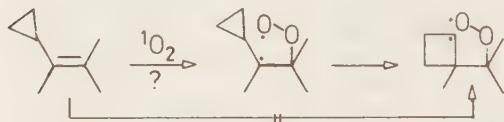
Biradikalische und zwitterionische Zwischenstufen (Weg b und c) werden ebenfalls nicht mehr ernsthaft als Reaktionsmechanismen in Betracht gezogen.

GVB-CI-ab-initio-Rechnungen von *Harding und Goddard*¹⁰⁵⁾ postulierten zwar Diradikale als um 8 kcal/mol energetisch tiefer liegend als perepoxidische Zwischenstufen, experimentelle Ergebnisse und weitere theoretische Berechnungen stellten dies jedoch in Frage.

So konnte auch hier kein Einfluß von Radikalfängern auf die En-Reaktion¹³⁸⁾ und kein Verlust der optischen Aktivität, bzw. Isomerisierung während der Reaktion^{106e)138c)}, sowie kein Substituenteneffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Styrolen^{132b)} und von α,α' -Dimethylstilbenen¹⁴⁹⁾ beobachtet werden.

Zusätzlich ergab sich keine Korrelation zwischen Photooxygenierung und Radikalreaktionen analoger Systeme¹⁵⁰⁾.

Vor allem die Versuche von Rousseau et al.^{102b)} widerlegten die Annahme biradikalischer Zwischenstufen, da Cyclopropylradikale (s.u.) sehr leicht zu Cyclobutanradikalen umlagern, was bei der Photooxygenierung entsprechender Olefine nicht eintrat.



Die Berechnungen von Harding und Goddard¹⁰⁵⁾ wurden auch wegen der Überbetonung radikalischer Strukturen kritisiert^{102b)} (s.a. Kapitel IV).

Die vor allem von Jefford et al.¹⁵¹⁾ vorgeschlagenen zwitterionischen Zwischenstufen erscheinen ebenfalls wenig wahrscheinlich, da zu erwartende Lösungsmittelleffekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Markownikow-Effekte auf die Produktverteilung nicht zu beobachten waren, d.h., lokalisierte Ladungen ließen sich weder im geschwindigkeits- noch im produktbestimmenden Schritt nachweisen¹⁵⁾³⁹⁾.

Über die drei verbleibenden mechanistischen Möglichkeiten (Weg d, e und f) werden bis heute intensive Debatten geführt.

Ein Reaktionsmechanismus mit definierten perepoxidischen Zwischenstufen (Weg e) wurde von Dewar und Thiel¹⁴⁶⁾ auf Grund von MINDO/3-Berechnungen angenommen (s.a. Kapitel VI.1.1.).

Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beschrieben die Autoren den Angriff von $^1\text{O}_2$ an die Doppelbindung. Die zum Perepoxid und zum Produkt führenden Übergangszustände sollten sich früh ereignen, eduktähnlich und unpolar sein.

Vernachlässigbare Effekte der Solvenspolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit¹³²⁾ und kleine kinetische Isotopeneffekte¹⁵²⁾ unterstützten die Annahme eines frühen Übergangszustands.

Die thermodynamische Stabilität der resultierenden Doppelbindung und die Leichtigkeit, mit der die Protonen abstrahiert werden können - d.h., ob primäre, sekundäre oder tertiäre Protonen abgelöst werden - hatte ebenfalls keinen Einfluß auf die Reaktion¹⁵²⁾¹⁵³⁾.

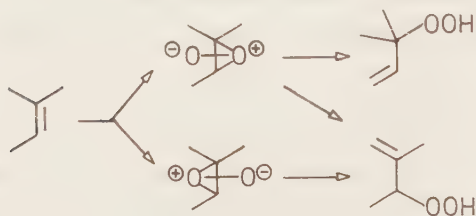
Die Theorie eines frühen Übergangszustands mit einer Perepoxid-Zwischenstufe sind mit diesen experimentellen Ergebnissen durchaus vereinbar, zumal auch bekannte dipolare Cycloadditionen ohne Lösungsmiteleinfluß verlaufen^{94c)144)}.

Es gibt allerdings einige Hinweise darauf, daß das Perepoxid keine echte Zwischenstufe darstellt, sondern nur die Geometrie des Übergangszustands wiedergibt.

So forderten Inagaki und Fukui^{147d,e,f)} bei Betrachtung der HOMO-LUMO-Wechselwirkungen zwischen $^1\text{O}_2$ und einfachen Olefinen, daß auch nichtbindende Wechselwirkungen zwischen Substituenten und dem End-Sauerstoffatom auftreten können, und das Perepoxid somit nur ein "quasi-intermediate" sein sollte.

Die von Conia et al.^{102a)} geäußerte Vermutung, daß das Perepoxid reversibel gebildet wird, wurde später von Foote et al.¹⁵⁴⁾ bei der Untersuchung kinetischer Isotopeneffekte der Photooxygenierung von deuteriertem cis- und trans-2-Methyl-2-buten wieder aufgegriffen.

Die Produktverteilung der Reaktion von 2-Methyl-2-buten mit $^1\text{O}_2$ sollte bei einer perepoxidischen Zwischenstufe aus statistischen und sterischen Gründen mehr sekundäres als tertiäres Allylhydroperoxid aufweisen.



Das Produktverhältnis ergab jedoch in Lösung gleiche Anteile der Allylhydroperoxide^{106a)}, in der Gasphase sogar 71% tertiäres Allylhydroperoxid¹⁵⁵⁾. Während also die Produktverteilung in Lösung noch mit einer reversibel gebildeten Perepoxid-Zwischenstufe erklärt werden könnte, genügt dies nicht, die Resultate in der Gasphase zu interpretieren.

Die Untersuchungen von Bartlett et al.⁹⁷⁾ zu kinetischen und Produkt-Isotopeneffekten bei der Photooxygenierung von 2,3-Dihydro-4H-pyranen deuteten auf eine beträchtliche Rehybridisierung an einem C-Atom der Doppelbindung und auf eine Beteiligung des zu abstrahierenden Protons im Übergangszustand hin.

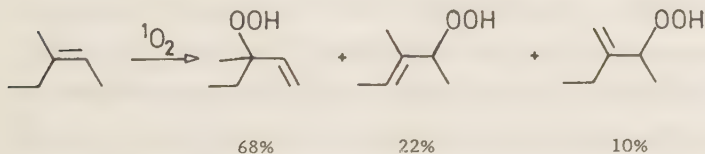
Kopecky et al.^{152c)} wiesen andererseits darauf hin, daß kleine Isotopeneffekte (<1.4), wie sie für $^1\text{O}_2$ -Reaktionen beobachtet wurden, für Reaktionen, die nur eine geringe Aktivierungsenergie erfordern^{136c)}, zu erwarten seien und daher die Ergebnisse sehr leicht überinterpretiert werden könnten.

Frühe, eduktähnliche Übergangszustände, wie sie Dewar et al.¹⁴⁶⁾ für eine perepoxidische Zwischenstufe forderten, sind aber auch nicht mit der von Stephenson et al.^{106c-e)} beobachteten Stereo- und Regiospezifität der $^1\text{O}_2$ -En-Reaktion vereinbar.

Daß Methoxysubstituenten den Angriff von $^1\text{O}_2$ auf die Substituenten lenkte, die cis zur Methoxygruppe stehen, war schon länger bekannt (s.a. Kapitel IV.).

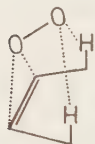
Arbeiten von Schulte-Elte et al.^{106a,b)} und Stephenson et al.^{106c-e)} zeigten aber, daß auch Alkylgruppen eine dirigierende Wirkung ausüben können.

Bei trisubstituierten Alkenen werden bevorzugt die Protonen der am meisten substituierten Seite abgelöst (cis-Effekt) und disubstituierte cis-Olefine reagieren 10-20mal schneller als trans-Olefine. Das bedeutet, daß in einer definierten Zwischenstufe oder auch nur in einem Übergangszustand eine Wechselwirkung zwischen einem Sauerstoffatom und dem abzulösenden Proton bestehen muß.



Stephenson et al.^{106c-e)} schlugen deshalb einen nicht klassischen konzertierten Reaktionsverlauf vor ("non-least-motion-pathway"), in dem der irreversibel und geschwindigkeitsbestimmend gebildete Übergangszustand eine Perepoxid-Geometrie aufweist, der jedoch ohne weitere Zwischenstufen zu den Produkten weiterreagiert.

Theoretische Berechnungen von *Yamaguchi et al.*¹⁴⁵⁾ unterstützten einen konzertierten Reaktionsmechanismus dieser Art (vgl. auch Lit. 117).



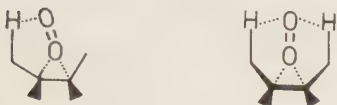
Griesbeck^{100b)} überprüfte in diesem Zusammenhang die En-Reaktion von 2-Methyl-2-buten und 2-Methyl-2-penten und kam auf Grund der Aktivierungsentropien und -energien, der Produktverteilung und der Reaktionsgeschwindigkeiten ebenfalls zu dem Schluß, daß der Übergangszustand Perepoxid-Geometrie aufweist und nur wenig polar ist ($\mu^{\ddagger} = 2.0$ D), aber keine echte Zwischenstufe auftritt.

Die experimentellen Befunde von *Stephenson et al.*^{106c-e)} und *Gollnick et al.*¹¹⁷⁾ fordern andererseits eine Unterscheidung von geschwindigkeits- und produktbestimmendem Schritt.

*Gorman et al.*⁹⁰⁾ versuchten, dieses Problem mit einem Exciplex-Modell zu lösen. Danach würde reversibel ein Exciplex mit gewissen Geometriebedingungen gebildet (stark negative Aktivierungsentropie), der dann in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Umlagerung und ohne echte Zwischenstufe zu den Produkten führen soll. Ein ähnlicher mechanistischer Ansatz von *Hurst, Schuster und Wilson*^{129)131)135a)} führten diese Autoren allerdings zu der Überzeugung, daß die $^1\text{O}_2$ -En-Reaktion über eine perepoxidische Zwischenstufe verläuft.

Beide Arbeitsgruppen schlossen aus der niedrigen Aktivierungsenthalpie, der stark negativen Aktivierungsentropie und den Reaktionsgeschwindigkeiten (Faktor 10^2 - 10^5 mal kleiner als Diffusionskontrolle) auf die Bildung eines Begegnungskomplexes (Exciplex) als erstem Reaktionsschritt.

Dieser Komplex sollte reversibel gebildet werden, aber nicht die richtige Geometrie aufweisen, die zu den Produkten führt. *Hurst et al.* forderten dann einen Übergangszustand mit unterschiedlicher Geometrie für sogenannte cis- und nicht-cis-Olefine, der entropiekontrolliert gebildet wird und in eine Perepoxid-Zwischenstufe umlagert.



Weil die Reaktionsgeschwindigkeit der En-Reaktion bei den von diesen Autoren untersuchten Enolestern von der Struktur des Olefins unabhängig war, die Produktverteilung dagegen nicht, postulierten sie eine Perepoxid-Zwischenstufe.

"... Das Schicksal des Perepoxids hängt von den einzelnen Gegebenheiten des Olefins und den Reaktionsbedingungen ab... In polaren, protischen Solventien (z.B. Methanol) kann das Perepoxid in ein offenes Zwitterion umgewandelt werden oder zumindest so reagieren. Die Fakten zeigen deutlich, daß die unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten des Perepoxids die Produktverteilung kontrollieren und nicht die erste irreversible Reaktion von $^1\text{O}_2$ und Olefin." (Zitat aus Lit. 135a).

Zusammenfassend kann man wohl sagen, daß ein Kompromiß zwischen konzertiertem Mechanismus und Perepoxid-Zwischenstufe - je nach Olefin - dem tatsächlichen Verlauf der $^1\text{O}_2$ -En-Reaktion am nächsten kommt.

VI.2. Mechanismen der 1,2-Cycloaddition und der En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Enol- und Thioenolethern

Wie die Literaturübersicht dieses Kapitels zeigt, sind die Reaktionsmechanismen für die [2+2]-Cycloaddition und die En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Olefinen immer noch Gegenstand vieler Auseinandersetzungen. Zur Zeit zeichnet sich ein Kompromiß zwischen einem nicht-klassischen konzertierten Reaktionsverlauf und einer Peroxid-Zwischenstufe ab.

Die Kritik am konzertierten Reaktionsmechanismus setzt natürlich dort an, wo experimentelle Resultate zwingend eine Trennung von geschwindigkeits- und produktbestimmendem Schritt verlangen. Dies ist dann der Fall, wenn z.B. verschiedene Olefine zwar die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit, aber unterschiedliche Produktverteilungen haben. Ein für alle Olefine gleichermaßen gültiger konzertierter Reaktionsverlauf kann auch dann nicht gegeben sein, wenn Olefine gleicher oder ähnlicher Struktur sich sowohl in den Produkten als auch in der Reaktionsgeschwindigkeit unterscheiden.

Eine Rekapitulation der Ergebnisse der letzten beiden Kapitel ergibt folgendes Bild :

Die Reaktionsgeschwindigkeit der an der Doppelbindung dimethylsubstituierten Verbindungen 7, 15 und 19 liegt im Bereich von $5 - 10 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und ist nicht von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Die Produktverteilung zwischen 1,2-Dioxetanen und Allylhydroperoxiden wird vom Solvens nicht beeinflusst, wohl aber von der Struktur. Während für Dihydrofuran 7 und Dihydrothiophen 19 die 1,2-Cycloaddition die Hauptreaktion ist (>80%), reagiert Dihydropyran 15 vorwiegend zu Allylhydroperoxiden (>65%).

Mit abnehmender Methylsubstitution an der Doppelbindung verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit von 1 und 4 um den Faktor 10 pro Methylgruppe. Hier ist ein (schwacher) Lösungsmittelleffekt auf die Produktverteilung (nur für CCl_4 und C_6H_6) zu beobachten, während die Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen auch hier unabhängig von der Solvenspolarität ist.

Demgegenüber ist die Reaktionsgeschwindigkeit von 11 erheblich kleiner ($2 \cdot 5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und zudem von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Das Solvens beeinflusst die Produktverteilung auch hier nur beim Wechsel in polare Medien, aber der Hauptanteil liegt immer bei den En-Produkten.

49 wiederum reagiert mit $^1\text{O}_2$ ausschließlich zu Allylhydroperoxiden. Die Produktverteilung ist unabhängig vom Solvens.

Die Dipolmomente der Partialreaktionen von 1 und 4 (3.62 D bzw. 3.26 D für die 1,2-Cycloaddition und 1.63 D bzw. 1.91 D für die En-Reaktion) deuten auf eine geringe Polarität der Übergangszustände hin. Für 11 dagegen ergibt sich auf Grund des höheren Dipolmoments der Ausgangsverbindung entsprechend höhere Dipolmomente für die Übergangszustände (ca. 6.50 D für die 1,2-Cycloaddition und ca. 4.00 D für die En-Reaktion).

Die Dipolmomente der Übergangszustände der Gesamtreaktion von $^1\text{O}_2$ mit 1, 4 und 11 betragen 2.24 D, bzw. 2.52 D und ca. 4.40 D.

Harding und Goddard¹⁰⁵⁾ berechneten als Dipolmomente von zwitterionischen Zwischenstufen 10.1 D, von biradikalischen 2.4 D und von pereperoxidischen 5.6 D, während Dewar et al.¹⁴⁶⁾ 8.6 D und 2.9 D für die Bildung von Zwitterionen, respektive Pereperoxiden ermittelten. Das Dipolmoment des Übergangszustands der En-Reaktion der von Griesbeck^{100b)} untersuchten Verbindungen wurde mit 2.0 D angegeben.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten, Produktverteilungen und Dipolmomente der Übergangszustände der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit den in dieser Arbeit untersuchten Enol- und Thioenolethern sind am besten mit der Annahme des Auftretens einer Zwischenstufe vereinbar.

Setzt man nämlich sowohl für die [2+2]-Cycloaddition als auch für die En-Reaktion einen konzertierten Reaktionsverlauf voraus, wie er von *Gorman et al.*⁹⁰⁾ postuliert wurde, so ist die unterschiedliche Produktverteilung der strukturanalogen Verbindungen 1, 4, 7 und 19 einerseits (Hauptprodukte 1,2-Dioxetane) und 11 andererseits (Hauptprodukte Allylhydroperoxide) nicht erklärbar.

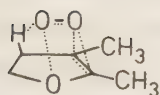
Mit einem konzertierten Reaktionsmechanismus ist ebenfalls nicht zu vereinbaren, daß Dihydropyran 15 zwar die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit wie 7 und 19 aufweist, aber mit $^1\text{O}_2$ hauptsächlich zu Allylhydroperoxiden (>65%) reagiert, während bei 7 und 19 die [2+2]-Cycloaddition dominiert (>80%).

Alle diese Resultate lassen sich am besten mit der Annahme einer Perepoxid-Zwischenstufe erklären.

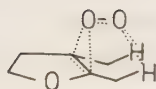
Obwohl die Aktivierungsparameter der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen nicht vermessen wurden, kann man wohl davon ausgehen, daß auch hier niedrige Aktivierungsenthalpien und stark negative Aktivierungsentropien reaktionsbestimmend sind, da dies ganz generelle Merkmale von $^1\text{O}_2$ -Reaktionen sind.

Der erste Reaktionsschritt sollte also zu einem Begegnungskomplex mit einer bestimmten Geometrie führen, die aber nicht unbedingt für die weiteren Schritte bestimmend sein muß, so daß dieser Komplex reversibel gebildet werden sollte. Dafür spricht auch die um den Faktor $10^2 - 10^5$ niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit als sie für eine diffusionskontrollierte Reaktion betragen würde.

Der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt führt dann, zumindest für 7, 15 und 19 entropiekontrolliert, zu einem Perepoxid, das über wenig polare Übergangszustände gebildet werden sollte (vgl. die vom Lösungsmittel unabhängigen k_r -Werte für die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 1, 4, 7 und 19).



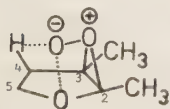
ÜZ I (endo)



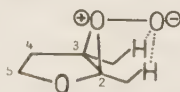
ÜZ II (exo)

Abb. 51 : unpolare Übergangszustände für die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 1, 4, 7 und 19, dargestellt am Beispiel von 7

Eine Perepoxid-Zwischenstufe (PE) für diese Verbindungen kann also, ausgehend von den beiden möglichen Übergangszuständen I und II, in zwei verschiedenen geometrischen Anordnungen vorliegen, die wegen zu hoher Energiebarrieren nicht miteinander im Gleichgewicht stehen^{117a)156)}.



PE III (endo)



PE IV (exo)

Abb. 52 : Pereperoxid-Zwischenstufen für die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 1, 4, 7 und 19, dargestellt am Beispiel von 7

Das der ursprünglichen Doppelbindung benachbarte Heteroatom (O,S) muß nun den Übergangszustand I gegenüber II so stabilisieren, daß Pereperoxid III (endo) stark bevorzugt und von der Polarität des Lösungsmittels praktisch unabhängig gebildet wird.

Dies könnte darauf zurückgeführt werden, daß bereits im Übergangszustand **I** und im Perepoxid **III** ein gewisser Anteil des darauf folgenden Übergangszustands **Va** (s. Abbildung 53), in dem die sich ausbildende positive Ladung an C-2 durch das Heteroatom delokalisiert wird, enthalten ist.

Durch die HOMO-LUMO-Wechselwirkung des perepoxidischen Endsauerstoffatoms mit dem allylischen Proton in der 4-Position wird der Übergangszustand **I** zusätzlich stabilisiert.

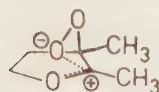
Demgegenüber können im Übergangszustand **II** für **7** und **19** nur zwei, für **4** nur eine und für **1** überhaupt keine HOMO-LUMO-Wechselwirkungen mit den Protonen der 2- und 3-Methylgruppen zur Stabilisierung beitragen.

Deshalb sollte Perepoxid **IV** mit einer von **7** und **19** zu **4** abnehmenden Wahrscheinlichkeit, mit **1** gar nicht gebildet werden.

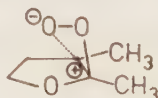
Perepoxid **III** kann nun entweder zum 1,2-Dioxetan umlagern oder unter Abstraktion eines Protons aus der 4-Position ein endocyclisches Allylhydroperoxid bilden.

Berücksichtigt man das durchschnittliche Dipolmoment (ca. 3,4 D) des Übergangszustands und die schwache Lösungsmittelabhängigkeit der partiellen k_r -Werte für die 1,2-Cycloaddition, so sollte der zu den 1,2-Dioxetanen führende Übergangszustand polarer sein als der zu den Allylhydroperoxiden führende, aber nicht so stark polar, wie es für ein 1,4-Zwitterion berechnet wurde ($\mu^\ddagger = 9\text{-}10 \text{ D}^{105)146}$).

Die Bildung von 1,2-Dioxetanen aus Perepoxid **III** könnte über zwei verschiedene Übergangszustände erfolgen :



Üz Va



Üz Vb

Abb. 53 : zum 1,2-Dioxetan führende Übergangszustände für **1**, **4**, **7** und **19**, dargestellt am Beispiel von **7**

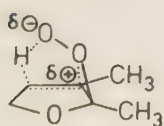
Während für 4, 7 und 19 im Übergangszustand **Va** die sich bildende positive Ladung am C-2 sowohl durch das Heteroatom als auch durch die Donatorwirkung der 2-Methylgruppe delokalisiert bzw. stabilisiert werden kann, ist dies für Übergangszustand **Vb** bei 7 und 19 nur durch die 4-Methylen- und durch die 3-Methylgruppe, bei 1 und 4 nur durch die 4-Methylengruppe möglich.

Da ein Carbeniumion besser durch den positiven mesomeren Effekt eines Ethersauerstoffatoms (+M-Effekt) als durch den induktiven Effekt einer Methylgruppe (+I-Effekt) stabilisiert wird, nehmen wir an, daß Übergangszustand **Vb** neben **Va** keine Rolle spielt. Entsprechend diesen intramolekularen Stabilisierungsmöglichkeiten erklärt sich also die Produktverteilung der Photooxygenierung von 1, 4, 7 und 19, wenn man von der Annahme ausgeht, daß 1,2-Dioxetane nur über Perepoxid **III** und Übergangszustand **Va**, die Allylhydroperoxide über Perepoxid **III** und **IV** und die entsprechenden darauf folgenden Übergangszustände (s.u. Abbildung 54) gebildet werden können.

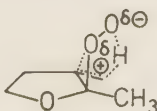
Von den Übergangszuständen **Va**, **VI**, **VII** und **VIII** sollte in erster Näherung nur **Va** durch polare Lösungsmittel zusätzlich stabilisiert werden.

Die 1,2-Dioxetane 8 und 20 entstehen in allen Solventien zu >80%, während die 1,2-Dioxetane 5 und 2 in unpolaren Medien nur zu ca. 50% bzw. 30%, in polaren Lösungsmitteln wiederum zu >70% gebildet werden.

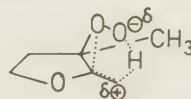
Gemäß der Lösungsmittel-Unabhängigkeit der partiellen k_t -Werte und des durchschnittlichen Dipolmoments des Übergangszustands (ca. 2 D) sollte die En-Reaktion quasi-konzentriert, ausgehend von den Perepoxiden **III** und **IV**, über unpolare Übergangszustände verlaufen :



Uz VI



Uz VII



Uz VIII

Abb. 54 : zu den Allylhydroperoxiden führende Übergangszustände für 1, 4, 7 und 19, dargestellt am Beispiel von 7

Vom Perepoxid **IV** ausgehend können exocyclische Allylhydroperoxide durch Abstraktion eines Protons aus der 2- oder 3-Methylgruppe gebildet werden.

2-exo-Methylenhydroperoxide können für 4, 7 und 19 NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, d.h., sie entstehen, wenn überhaupt, nur zu <5%.

Der Anteil der nur für 7 und 19 möglichen 3-exo-Methylen-hydroperoxide 10 und 22 ist gleichfalls sehr niedrig (ca. 6%).

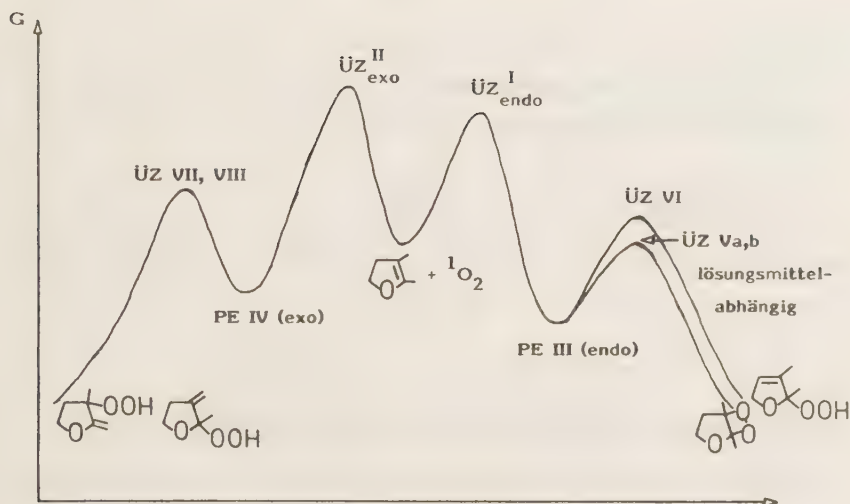
Insgesamt sollte also dieser Prozentsatz (ca. 10%) dem Anteil entsprechen, zu dem Perepoxid **IV** neben **III** gebildet wird.

Der Reaktionsweg von Perepoxid **III** zu den endocyclischen Allylhydroperoxiden 3, 6, 9 und 21 konkurriert mit jenem der 1,2-Cycloaddition; und dies umso besser, je unpolarer das Lösungsmittel ist.

Als weiteres kommt offenbar hinzu, daß ein heterocyclisches Fünfringsystem, wie es in 1, 4, 7 und 19 vorliegt, in besonderem Maße geeignet ist, den Dioxetan-Weg zu fördern.

Es ist vorstellbar, daß, bedingt durch die Abstände und die Geometrie dieser Verbindungen, die Öffnung des Perepoxids, die Stabilisierung der Ladungen und die Bildung des Dioxacyclobutans in einer Art "Gleit-Mechanismus" vonstatten gehen kann.

Das Reaktionsprofil der Singulett-Sauerstoff-Reaktion mit 1, 4, 7 und 19 ist in **Schema 1** skizziert.



Schema 1 : Reaktionsmechanismus der [2+2]-Cycloaddition und der En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 1, 4, 7 und 19, dargestellt am Beispiel von 7

Ähnlich ist die Sachlage bei der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Verbindung 11.

Durch den Estersubstituenten wird zunächst die Nucleophilie der Doppelbindung und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion erniedrigt.

Das im Vergleich zu 1, 4, 7 und 19 größere Dipolmoment der Ausgangsverbindung 11 bedingt aber auch polarere Übergangszustände, was sich besonders auf die 1,2-Cycloaddition auswirken sollte.

Dementsprechend ist nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion etwas von der Polarität des Solvens abhängig, sondern im besonderen Maße die partiellen k_t -Werte der 1,2-Cycloaddition.

Geht man auch für 11 von einem Pereperoxid-Mechanismus aus, so existieren wiederum zwei Orientierungsmöglichkeiten der Zwischenstufe :

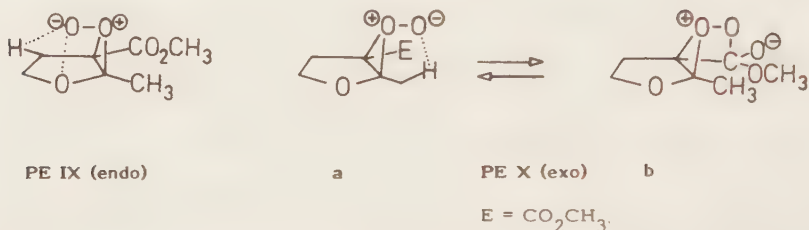


Abb. 55 : Pereperoxid-Zwischenstufen für die Reaktion von ¹O₂ mit 11

Die Bildung des Pereperoxids IX, mit der endo-Anordnung der Pereperoxidgruppe und daher mit den größtmöglichen stabilisierenden Wechselwirkungen (vgl. Übergangszustand I (endo)), ist wieder in allen Lösungsmitteln bevorzugt, da die Produkte, die aus dieser Zwischenstufe hervorgehen, dominieren (>85%).

Daß Pereperoxid X überhaupt durchlaufen wird, mag darauf zurückzuführen sein, daß im entsprechenden Übergangszustand bereits eine stabilisierende Wechselwirkung des "Endsauerstoffatoms" mit der Estergruppe wirksam wird, wie es dann auch in der Zwischenstufe selber möglich ist (vgl. Xa,b).

Die Bildung des 1,2-Dioxetans sollte auch hier nur über den Übergangszustand XIa und nicht über XIb erfolgen.

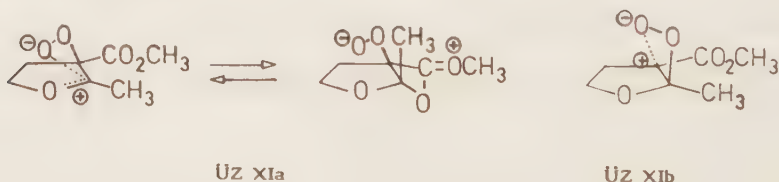


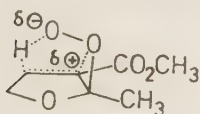
Abb. 56 : zum 1,2-Dioxetan führende Übergangszustände für die Reaktion von ¹O₂ mit 11

Der Übergangszustand **XIa** sollte im etwa gleichen Maße intramolekular stabilisiert sein wie Übergangszustand **Va**, während **XIb** durch den -I-Effekt der Estergruppe so destabilisiert werden sollte, daß er, ebenso wie **Vb**, keinen Beitrag zur Dioxetan-Bildung leisten kann.

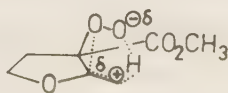
Übergangszustand **XIa** ist zwar durch die Beteiligung der Carbonylgruppe an der Stabilisierung der positiven Ladung an C-2 begünstigt (vgl. Übergangszustand **Va** und **Vb**), jedoch ergibt sich gleichzeitig für den Ringschluß zum 1,2-Dioxetan eine sterische Hinderung.

Daher kann die En-Reaktion zum endocyclischen Allylhydroperoxid **13** - über einen unpolaren Übergangszustand **XII** in einem quasi-konzertierten Reaktionsverlauf - hier erfolgreicher mit der 1,2-Cycloaddition konkurrieren als bei **1**, **4**, **7** und **19** und in unpolaren Lösungsmitteln, in denen die Stabilisierung von **XIa** nur intramolekular möglich ist, zur Hauptreaktion werden (>80%).

In polaren Solventien sollte die Stabilisierung von **XIa** zumindest teilweise intermolekular durch das Lösungsmittel erfolgen, so daß der Anteil des 1,2-Dioxetans **12** wieder zunehmen kann (44% in CH_3CN).



Uz XII



Uz XIII

Abb. 57 : zu den Allylhydroperoxiden führende Übergangszustände für **11**

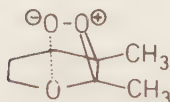
Der Anteil des exocyclischen Allylhydroperoxids 14 dürfte auch in diesem Fall den prozentualen Anteil von Pereperoxid X (exo) an der Bildung der Zwischenstufen IX und X wiedergeben (ca. 12%).

Der Estersubstituent in 11 stört also die Geometrie für optimale Wechselwirkungen im Übergangszustand XIa und damit den "Gleit-Mechanismus", so daß die unpolar und quasi-konzentriert über Übergangszustand XII verlaufende En-Reaktion dadurch gefördert wird.

Prinzipiell ist also ein Reaktionsverlauf, wie er in Schema 1 für 1, 4, 7 und 19 dargestellt ist, genauso auf 11 anwendbar, wenn man die höhere Polarität der Ausgangsverbindung und die Einflüsse, die sich durch den Estersubstituenten ergeben, berücksichtigt.

Bei der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Dihydropyran 15 liegen die Verhältnisse ebenfalls ähnlich:

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sollte auch für 15 die Bildung der beiden Pereperoxid-Zwischenstufen XIV und XV über praktisch unpolare Übergangszustände - entsprechend Übergangszustand I (endo) und Übergangszustand II (exo) - sein, so daß die Polarität des Lösungsmittels auf die Bildung dieser Zwischenstufen keinen Einfluß mehr ausüben kann, wie die vom Solvens unabhängigen k_r -Werte der Gesamtreaktion zeigen.



PE XIV (endo)



PE XV (exo)

Abb. 58 : Pereperoxid-Zwischenstufen für die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 15

In diesem Fall entsteht jedoch das endocyclische Pereperoxid **XIV** gegenüber dem exocyclischen **XV** nicht bevorzugt, da das allylische Proton in der 4-Position wegen seiner quasi-äquatorialen Stellung¹⁵⁷⁾ im entsprechenden Übergangszustand (endo) keine HO-MO-LUMO-Wechselwirkung mit dem pereperoxidischen Endsauerstoffatom eingehen kann. Das 1,2-Dioxetan **16** wird daher nur noch zu ca. 28% gebildet.

Eine entsprechende Wechselwirkung tritt offenbar auch nicht in dem Übergangszustand auf, der vom Pereperoxid **XIV** aus zur Bildung eines endocyclischen Allylhydroperoxids durchlaufen werden müßte.

Ein derartiges Allylhydroperoxid läßt sich NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

Warum von den exocyclischen Allylhydroperoxiden **18** (ca. 56%) gegenüber **17** (ca. 16%) bevorzugt gebildet wird, ist nicht erklärbar.

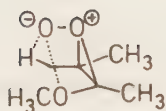
Es könnte sich auch hier um subtile Effekte von Geometrie und Abstand der reagierenden Teilchen handeln. Der genauere Einfluß der Ringgröße auf die Produktverteilung bleibt jedoch weiterhin unklar.

Es ist anzunehmen, daß **49** - analog der von Gorman *et al.*⁹⁰⁾ untersuchten Verbindung 2-Methoxy-2-buten - eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit von 10^7 bis $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ besitzt, wie dies für die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit einem aktivierten Olefin auch zu erwarten ist.

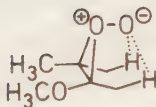
Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte nicht vermessen werden, weil **49** nicht in ausreichender Reinheit synthetisiert werden konnte.

49 reagiert mit $^1\text{O}_2$ analog anderen offenkettigen Enolethern ausschließlich zu Allylhydroperoxiden.

Setzt man auch in diesem Fall einen Reaktionsmechanismus mit pereperoxidischen Zwischenstufen voraus, so kann Allylhydroperoxid **50** sowohl aus Pereperoxid **XVI** als auch aus Pereperoxid **XVII** gebildet werden, während **51** nur aus **XVII** entstehen kann.



PE XVI



PE XVII

Abb. 59 : Pereperoxid-Zwischenstufen für die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 49

Daraus folgt wegen der Verteilung der Allylhydroperoxide (50 : 51 = 65 : 35), daß Pereperoxid **XVII** mindestens zu 35% gebildet wird.

Es wäre möglich, daß, im Gegensatz zum Übergangszustand **Va** des starren Fünfringsystems, im entsprechenden Übergangszustand von 49 eine - wenn auch vielleicht nur geringfügige - freie Drehbarkeit die Überlappung der beteiligten Orbitale zum 1,2-Dioxetan so benachteiligt, daß die En-Reaktion bevorzugt ablaufen und die 1,2-Cycloaddition nicht mehr konkurrieren kann.

Man würde erwarten, daß cyclische Enolether höhergliedriger Ringsysteme sich wie acyclische Enolether verhalten.

Dies bleibt jedoch zu überprüfen.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß ein Reaktionsmechanismus mit pereperoxidischen Zwischenstufen sowohl für die En-Reaktion als auch für die 1,2-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ mit den in dieser Arbeit untersuchten Enol- und Thioenolethern den wahrscheinlichsten Reaktionsverlauf wiedergibt.

Die für 7 und 19 einerseits, für 15 andererseits, zwar gleiche Reaktionsgeschwindigkeit aber unterschiedliche Produktverteilung - bezüglich des bevorzugten Reaktionswegs - fordert eine Trennung von geschwindigkeits- und produktbestimmendem Schritt.

Eine Zwischenstufe könnte biradikalischer, zwitterionischer oder perepoxidischer Natur sein. Auf Grund der eingangs (s. Kapitel VI.1.) erwähnten experimentellen und theoretischen Ergebnisse scheidet ein biradikalischer Mechanismus von vornherein aus.

Zwitterionen als Zwischenstufen können mit den für 1, 4, 7, 11, 15 und 19 ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten, Produktverteilungen, Solvenseinflüssen und Dipolmomenten der Übergangszustände nicht vereinbart werden.

Für die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit ist die Elektronendichte der Doppelbindung entscheidend, wie es für die Reaktion mit einem elektrophilen Partner wie $^1\text{O}_2$ auch zu erwarten ist.

Mit abnehmender Methylsubstitution nimmt sie von 7 zu 4 zu 1 um den Faktor 10 ab. Elektronenakzeptoren an der Doppelbindung erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit weiter und führen zu einer Lösungsmittelabhängigkeit.

Die Produktverteilungen werden vor allem durch die Struktur des Substrats beeinflusst.

Mit abnehmender Methylsubstitution gewinnt die Polarität des Lösungsmittels an Einfluß.

Die Dipolmomente der Übergangszustände lassen auf einen polaren Übergangszustand für die 1,2-Cycloaddition und auf einen unpolaren für die En-Reaktion schließen, wobei bereits subtile Veränderungen von Substitution und Solvens die Übergangszustände und damit die Produktverteilungen beeinflussen können.

Der Übergang von Dihydrofuranen, bzw. Dihydrothiophen, zu Dihdropyran verringert den Anteil der 1,2-Cycloaddition und offenkettige Enoether gehen nur noch die En-Reaktion ein.

Experimenteller Teil

I. Allgemeines

I.1. Physikalische Meßgeräte

Die **NMR-Spektren** wurden mit folgenden Spektrometern aufgenommen :

- Bruker WP 80 CW für ^1H -**NMR-Spektren** bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen
- Bruker WM 400 und JEOL FX 90 für 400 MHz- und 200 MHz- ^1H -**NMR-Spektren**
- Varian XL 100 und Bruker WP 80 DS für ^{13}C -**NMR-Spektren** bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen

Für Messungen bei Raumtemperatur wurde CDCl_3 als Lösungsmittel eingesetzt, für Messungen bei tiefen Temperaturen eine 1:1-Mischung von CDCl_3 und CFCl_3 .

Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS).

Die chemischen Verschiebungen sind in ppm auf der δ -Skala angegeben.

Leitz Modell III und Perkin Elmer 125 - Spektrometer dienten zur Aufnahme von **IR-Spektren**.

UV-Spektren wurden mit einem Zeiss Modell PMQ III-Spektrometer aufgenommen.

I.2. Die Photooxygenierungsapparaturen

I.2.1. Die Apparatur für kinetische Messungen

Die für die kinetischen Messungen eingesetzte Apparatur wurde von H.Paul¹⁴⁹⁾ entwickelt und die Meßzelle von A.Griesbeck^{100b)} für Reaktionen mit $^1\text{O}_2$ abgeändert.

Eine ausführliche Beschreibung ist in den genannten Quellen nachzulesen.

Die Messungen beruhen auf folgenden Prinzipien :

Nach dem Prinzip einer handbetriebenen Gasbürette wird ein Niveaugefäß entsprechend dem Gasverbrauch der Reaktion in der gasdicht verschlossenen Apparatur durch einen Spindelmechanismus angehoben und ersetzt den bei der Photooxygenierung verbrauchten Sauerstoff bei konstantem Druck.

Das wassergefüllte Niveaugefäß ist mit einem Gewindearm an der Spindel, die von einem Getriebemotor gedreht wird, befestigt.

Die der Bürettenlänge entsprechende Meßstrecke wird von zwei verstellbaren Endabschaltern begrenzt. Mit einem am Gewindearm angebrachten Kontaktgeber wird von dem zur Spindel und der Bürette parallel stehenden Widerstand (ca. 6000 Windungen Konstantendraht, 0.2 mm) eine der jeweiligen Bürettenfüllung proportionale Spannung abgegriffen. Diese Spannung wird auf einem nachgeschalteten x-t-Schreiber registriert.

Die Nachführvorrichtung wird von einem optoelektronischen Kontaktgeber gesteuert.

Im Falle eines Gasverbrauchs stellt sich in der geschlossenen Apparatur ein geringer Unterdruck ein, der ein Ansteigen des Flüssigkeitspegels in der Gasbürette und im U--Manometer bewirkt. Dadurch wird der Kontakt der am Manometer befindlichen Lichtschranke unterbrochen. Durch ein nachgeschaltetes Relais wird der Getriebemotor eingeschaltet, der durch Nachführung des Niveaugefäßes den Unterdruck ausgleicht.

Die von A. Griesbeck^{100b)} und von S. Koegler¹⁵⁸⁾ entwickelten Meßzellen haben ein optimales Volumen von 25 ml. Höhere Volumina erschweren die Sauerstoff-Nachlösung, geringere Volumina zeigen ein zu großes Totvolumen und haben damit Rühr- und Belichtungsprobleme zur Folge.

IKA-KMO-2-Magnetrührer, mit einer optimalen Einstellung von 1500 U/min, sorgen für eine gute Durchmischung von Gasphase und flüssiger Phase.

Als Lichtquelle bei Apparatur I (s. Abbildung 62) dient eine 150 W Halogenlampe in einem Diaprojektor. Der Wellenlängenbereich wird mit einem HAMA-Bandenfilter zwischen 500 nm und 600 nm eingestellt.

Bei Apparatur II (s. Abbildung 63) dient eine Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips HP 125W) als Lichtquelle.

Ein Filterglas GG 14 (3mm, Fa. Schott, Mainz) sorgt für den Ausschluß von Wellenlängen < 490 nm.

Zwischen der inneren Zelle und dem Kühlmantel verhindert ein evakuiertes Fenster ein Zufrieren des Lichtwegs bei Tieftemperaturbelichtungen.

Apparatur I wird mit einem Julabo-P-Thermostat auf 13°C ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$) gekühlt, Apparatur II kann wahlweise mit einem MGW Lauda MT-Thermostat ebenfalls auf 13°C gekühlt oder mit einem Lauda UK 60 SDW Ultrakryostaten auf beliebige Temperaturen zwischen 25°C und -60°C eingestellt werden.

Bei beiden Apparaturen ist es zweckmäßig, die Substratmengen bei Benützung der 50 ml-Bürette auf 1 mmol/25ml, bei Benützung der 10 ml-Bürette auf 0.2 mmol/25ml einzustellen.

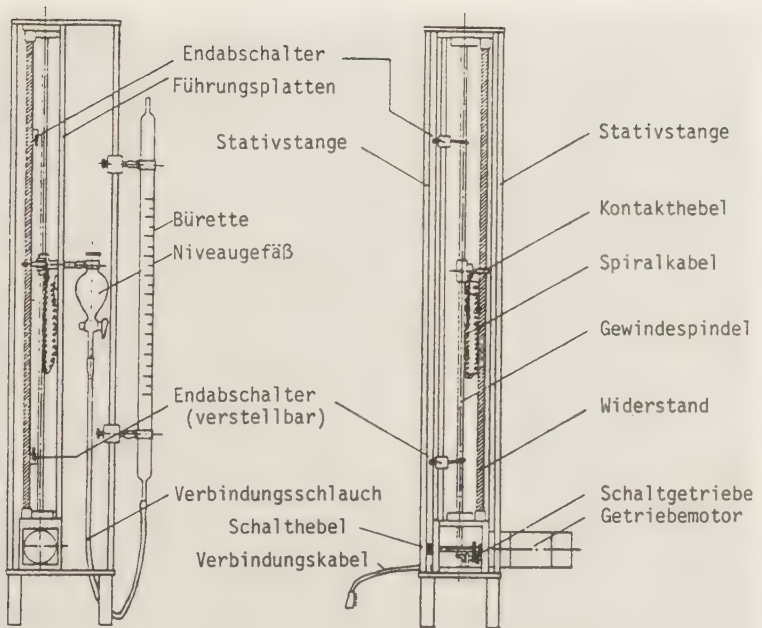


Abb. 60 : Nachführvorrichtung für die Gasbürette

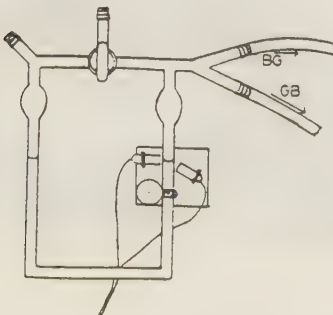


Abb. 61 : U-Manometer mit Lichtschranken

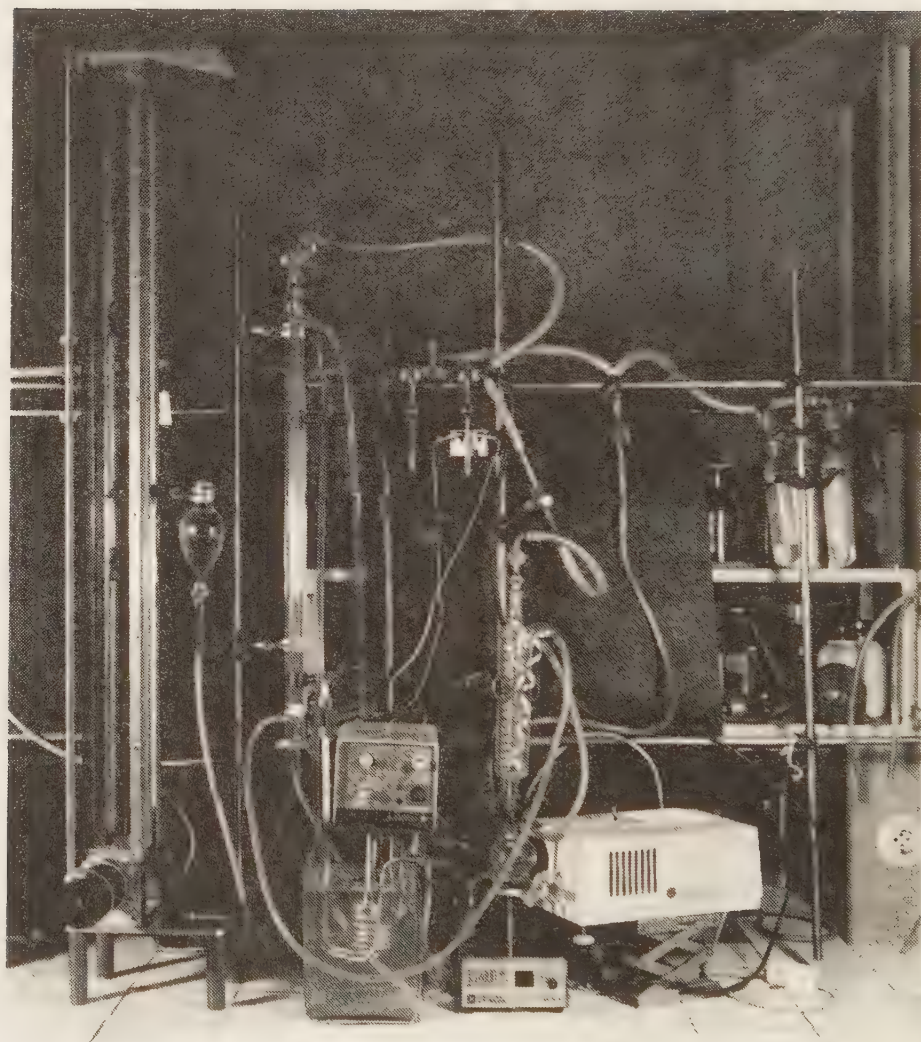


Abb. 62 : Apparatur I

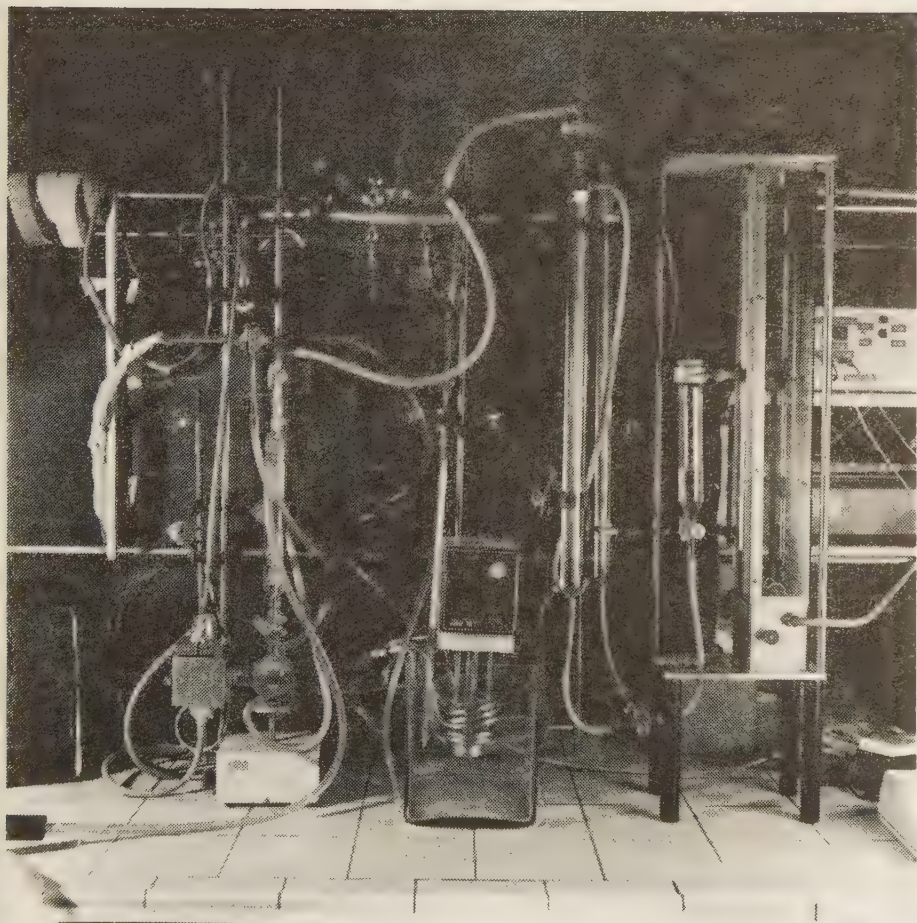


Abb. 63 : Apparatur II

1.2.2. Durchführung einer Standardmessung

Für kinetische Messungen wurde in dieser Arbeit nur die Apparatur I verwendet. Apparatur II ist für solche Zwecke jedoch gleichermaßen geeignet.

Die gesamte Meßanordnung wird zu Beginn einer Messung auf 13 °C gekühlt.

Nach dem Einfüllen einer 2×10^{-2} M Lösung von 2,5-Dimethylfuran im jeweiligen Lösungsmittel, wird die Apparatur vier bis fünf Minuten mit Sauerstoff gefüllt und die zu belichtende Lösung mit Sauerstoff gesättigt.

Dann wird die Apparatur von der Außenatmosphäre abgeschlossen und die Einstellung des Dampfdrucks abgewartet.

Nach dem Öffnen der Lichtquelle wird die Aufnahmegeschwindigkeit v_o registriert.

Der zu untersuchende Akzeptor wird anschließend in analoger Weise im gleichen Lösungsmittel vermessen.

Geringe Veränderungen der Photooxygenierungsapparatur machen es erforderlich, bei mehreren Messungen eines Akzeptors im gleichen Solvens, nach jeder zweiten Messung den Standard- v_o -Wert aufzunehmen.

1.2.3. Auswertung einer Standardmessung

Die vom x-t-Schreiber registrierte Kurve wird in eine endliche Zahl zeitgleicher Abschnitte zerlegt und über ein Computerprogramm^{100b)}, das äußeren Luftdruck, Temperatur, Konzentration des Substrats und Umrechnungsfaktor (cm-ml) berücksichtigt, die $1/[A]$, v_o/v , β - und k_r -Werte berechnet.

Die Abhängigkeit der β^1 -Werte von der Konzentration des Sensibilisators wird durch Variation der Sensibilisatorkonzentration von 2×10^{-4} M bis 1×10^{-3} M ermittelt.

Extrapoliert man anschließend auf eine Sensibilisatorkonzentration von Null, so erhält man den β -Wert für den Akzeptor im jeweiligen Lösungsmittel.

I.2.4. Fehlerbetrachtung

Folgende Meßfehler sind zu berücksichtigen :

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| - cm-Ablesung der Schreiberkurve | $\pm 0.3 \text{ mm}$ |
| - Umrechnungsfaktor cm - ml | $\pm 0.003 \text{ ml/cm}$ |
| - Volumenfehler des Lösungsmittels | $\pm 0.1 \text{ ml}$ |
| - Einwaagefehler | $\pm 0.1 \text{ mg}$ |
| - Temperaturfehler | $\pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| - Luftdruckschwankung | $\pm 1 \text{ Torr}$ |

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich daraus ein Gesamtfehler von 5 - 8% für die nach dieser Methode bestimmten β -Werte.

I.2.5. Ermittlung der Produktverteilungen

Jeweils 1 mmol des Akzeptors wurde in 25 ml des zu messenden Lösungsmittels mit Sensibilisatorkonzentrationen von $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ für RB und $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ für TPP gelöst und unter den gleichen Bedingungen wie für die kinetischen Messungen in Apparatur I (bei $13 \text{ }^{\circ}\text{C}$) oder Apparatur II (bei $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 19) belichtet.

Nach der Aufnahme von genau einem Äquivalent Sauerstoff wurde das Lösungsmittel bei $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abrotiert, bzw. bei $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ im Ölpumpenvakuum (0.5 Torr) abgezogen.

Der Rückstand wurde in kaltem CDCl_3 gelöst und sofort ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Die Produktverteilung wurde anschließend aus der Integration über charakteristische Protonen (s. Kapitel IV.2.3. theoretischer Teil) berechnet. Es wurde jeweils mindestens fünfmal integriert und die Mittelwerte von mindestens vier unabhängigen Photoxygenierungen berechnet.

Die Photooxygenierungsprodukte waren im allgemeinen stabil genug, die kurze Meßdauer von 3 - 5 Minuten bei ungefähr 30 °C im Insert des Spektrometers ohne meßbaren Zerfall zu überstehen.

Nur die Produktverteilung der Photooxygenierungen von 19 mußte wegen der geringen Stabilität der Produkte bei -10 °C ermittelt werden.

1.2.6. Präparative Photooxygenierungen

In einem 50 ml Dreihalskolben mit Gasansatzstück und Blubberer wurden 25 ml einer Lösung von $5 - 7 \times 10^{-3}$ mol des Akzeptors in einer 1:1-Mischung von $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ mit einer Spatelspitze TPP versetzt und in einem Aceton-Trockeneis-Bad unter ständigem Sauerstoffstrom auf -78 °C abgekühlt.

Unter magnetischem Rühren und unter ständiger Sauerstoffzufuhr erfolgte die Belichtung mit einer 500W-Halogenlampe (Argaphoto, Philips) für drei bis sechs Stunden.

Nach beendeter Photooxygenierung wurde zwischen -78 und -20 °C das Lösungsmittel im Hochvakuum (10^{-4} Torr) durch Kurzwegdestillation in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage destilliert.

Der verbleibende Rückstand wurde ebenfalls in einer Kurzwegdestillation zwischen -20 und 0 °C (10^{-4} Torr) in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage destilliert.

Der Vorgang konnte wiederholt werden, um die 1,2-Dioxetane lösungsmittelfrei zu erhalten. Meistens wurden die abdestillierten 1,2-Dioxetane jedoch in einer Mischung von CDCl_3 und CFCl_3 aufgenommen, um die NMR-Spektren zu erhalten.

I.3. Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel waren puriss p.a. (Fluka) und wurden vorbehandelt, um Spuren von Metallionen, die den Zerfall von 1,2-Dioxetanen katalysieren können, zu entfernen.

Pro 100 ml Lösungsmittel wurden 10 - 15g Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz (Na_2 -EDTA, Merck) zugesetzt und mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Anschließend wurde vom EDTA abfiltriert und über eine Säule mit basischem Aluminiumoxid (Merck) chromatografiert.

Aceton und Methanol wurden vom EDTA über eine 15 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert.

Acetonitril (zur Synthese, Merck) wurde zweimal über P_2O_5 unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert. Anschließend wurde nochmals von K_2CO_3 über eine 15 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

I.4. Die Sensibilisatoren

Tetraphenylporphin (TTP) wurde nach Lit. 159 gereinigt.

Rose Bengal (RB, Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Polymer gebundenes Rose Bengal (p-RB, Hydron) wurde nach Lit. 117b) gereinigt.

I.5. Die Akzeptoren

2,3-Dihydrofuran 1 (Fluka) und 5-Methyl-2,3-dihydrofuran 4 (Ega) wurden jeweils zweimal über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Alle anderen Akzeptoren wurden, zum Teil nach Literaturvorschriften, synthetisiert.

Der Vollständigkeit halber wurden von 1 und 4, wie von allen anderen Akzeptoren, NMR-Spektren aufgenommen :

<u>1</u> :	$^1\text{H-NMR} : \delta = 6.18 \text{ ppm (m, 1H)}$	$^{13}\text{C-NMR} : \delta = 145.9 \text{ ppm (d)}$
	$\delta = 4.80 \text{ ppm (m, 1H)}$	$\delta = 99.5 \text{ ppm (d)}$
	$\delta = 2.53 \text{ ppm (m, 2H)}$	$\delta = 29.2 \text{ ppm (t)}$
	$\delta = 4.18 \text{ ppm (m, 2H)}$	$\delta = 69.5 \text{ ppm (t)}$
<u>4</u> :	$^1\text{H-NMR} : \delta = 1.75 \text{ ppm (d, J=2Hz, 3H)}$	$^{13}\text{C-NMR} : \delta = 154.9 \text{ ppm (s)}$
	$\delta = 4.49 \text{ ppm (m, 1H)}$	$\delta = 94.4 \text{ ppm (d)}$
	$\delta = 2.55 \text{ ppm (m, 2H)}$	$\delta = 30.4 \text{ ppm (t)}$
	$\delta = 4.25 \text{ ppm (t, J=9Hz, 2H)}$	$\delta = 69.9 \text{ ppm (t)}$
		$\delta = 13.4 \text{ ppm (q)}$

II. Synthesen

II.1. 4,5-Dimethyl-2,3-dihydrofuran 7 ¹⁶⁰⁾

II.1.1. 3-Methyl-5-hydroxypentan-2-on

30g = 0.21 mol α -Methyl- α -acetyl- γ -butyrolacton, das analog nach Lit. 59) in 87%-iger Ausbeute dargestellt wurde, wurden in 100 ml 5%-iger Salzsäure 1 Stunde bei Raumtemperatur hydrolysiert. Dann wurde mit KOH-Plättchen alkalisch gemacht und mit festem K_2CO_3 gesättigt. Die gelb gefärbte organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp. : 75 -78 °C, 12 Torr (Lit. 160 : 89 °C, 18 Torr)

Ausbeute : 20.9 g = 86% (Lit. 160 : 71%)

II.1.2. 4,5-Dimethyl-2,3-dihydrofuran 7

20.89 g = 0.18 mol 3-Methyl-5-hydroxypentan-2-on wurden in einem Birnenkolben mit ein paar Tropfen konzentrierter H_3PO_4 versetzt und über eine 10 cm Vigreux-Kolonne bei einer Badtemperatur von 155 °C destilliert.

Das mitdestillierte Wasser wurde abpipettiert und das farblose Produkt über eine 1 m Drehbandkolonne redestilliert.

Sdp. : 106 °C (Lit. 160 : 108 - 110 °C)

Ausbeute : 8.8 g = 50% (Lit. 160 : 83%)

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.69 ppm (br.s, 3H)

δ = 1.60 ppm (br.s, 3H)

δ = 2.49 ppm (m, 2H)

δ = 4.15 ppm (t, J=9Hz, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 147.0 ppm (s)

δ = 102.1 ppm (s)

δ = 35.7 ppm (t)

δ = 67.5 ppm (t)

δ = 11.6 ppm (q)

δ = 11.0 ppm (q)

II.2. 4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrofuran 11 ¹⁶¹⁾

125 g = 0.98 mol α -Aceto- γ -butyrolacton (Ega) wurden in 900 ml 0.5 molarer methanolischer HCl-Lösung, die durch Einkondensieren von HCl-Gas in Methanol hergestellt wurde, 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt und 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Lösung wurde anschließend in 2,5 l gesättigter KHCO_3 -Lösung eingerührt. Achtmal wurde mit je 280 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherphasen zweimal mit je 300 ml H_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet.

Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde bei 12 Torr destilliert.

Sdp.: 40 - 70 °C (Lit. 161 : 52 - 58 °C)

Das Destillat wurde anschließend mit einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 versetzt und nochmals bei 12 Torr destilliert.

Das Produkt 11 kristallisierte in der Destillationsvorlage aus. Umkristallisieren aus Petrolether ergab farblose Kristalle.

Smp.: 32 °C (Lit. 161 : 31.5 - 32.5 °C)

Ausbeute : 27.9 g = 20% (Lit. 161 : 32%)

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.15 ppm (s, 3H)

δ = 3.66 ppm (s, 3H)

δ = 2.83 ppm (m, 2H)

δ = 4.33 ppm (t, J=9Hz, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 168.9 ppm (s)

δ = 166.5 ppm (s)

δ = 102.0 ppm (s)

δ = 29.8 ppm (t)

δ = 70.4 ppm (t)

δ = 50.7 ppm (q)

δ = 13.9 ppm (q)

CH-Analyse : $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ (142.16)

Ber. : C 59.1 H 7.03

Gef. : C 59.5 H 7.07

II.3. 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyran 15 ¹⁶²⁾

II.3.1. γ -Acetovaleronitril ¹⁶³⁾

721.1 g = 10 mol 2-Butanon (Janssen) und 2 ml einer 40%-igen Triton B-Lösung (Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Fluka) wurden in einem 2 l Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer auf 5 °C gekühlt und dann 53.06 g = 1 mol Acrylnitril (Fluka) so zugetropft, daß die Temperatur 10 °C nicht überschreitet. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 5 Minuten weitergerührt und dann mit verdünnter HCl auf Kongorot (pH = 3 - 4) neutralisiert. Überschüssiges 2-Butanon wurde durch Destillation bei Normaldruck über eine 15 cm Vigreux-Kolonne entfernt. Der Rückstand wurde bei 15 Torr zweimal destilliert.

Sdp. : 110 - 115 °C (Lit. 163: 114 - 115 °C)

Ausbeute : 25.0 g = 20% (Lit. 163 : 29%)

II.3.2. γ -Acetoveriersäure ¹⁶³⁾

Zu 54 ml konzentrierter HCl wurden 0.20 mol = 25.03 g frisch destilliertes γ -Acetoverionitril gegeben und 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Die erkaltete Mischung wurde mit soviel H₂O versetzt, daß sich der NH₄Cl-Niederschlag auflöste, mit NaOH neutralisiert und mit verdünnter HCl wieder auf Kongorot (pH 3 - 4) gebracht, mit NaCl gesättigt und zehnmal mit je 25 ml Ether extrahiert.

Die vereinigten Etherphasen wurden über MgSO₄ getrocknet und nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum destilliert.

Sdp. : 105 °C, 2 Torr (Lit. 163 : 160 - 162 °C, 16 Torr)

Ausbeute : 39.1 g = 85% (Lit. 163 : 91%)

II.3.3. 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2-pyron ¹⁶⁴⁾

0.27 mol = 39.1 g γ -Acetoveriersäure wurde mit 0.27 mol = 27.6 g Acetanhydrid und 1 ml Acetylchlorid drei Stunden zum Sieden erhitzt. Ohne weitere Aufarbeitung wurde anschließend im Ölpumpenvakuum destilliert.

Sdp. : 68 °C, 5 Torr

Ausbeute : 28.8 g = 76%

II.3.4. 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyran 15 ¹⁶²⁾

Zu 0.23 mol = 28.8 g 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2-pyron in 500 ml trockenem Ether wurden 0.12 mol = 4.7 g Lithiumaluminiumhydrid unter Rühren zugesetzt. Diese Suspension wurde 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann wurden 40 ml Methanol und 100 ml H₂SO₄ zugesetzt.

Die Etherphase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über K_2CO_3 getrocknet.

Nach Abdestillieren des Ethers wurde der Rückstand in Gegenwart von Iod bei Normaldruck destilliert. Das mitdestillierte Wasser wurde abpipettiert und sofort über eine 10 cm Vigreux-Kolonne redestilliert.

Sdp. : 132 °C (Lit. 162 : 108 °C, 762 Torr)

Ausbeute : 8.5 g = 33% (Lit.162 : 30%)

$$^1\text{H-NMR} : \delta = 1.55 \text{ ppm (br. s, 3H)} \quad ^{13}\text{C-NMR} : \delta = 144.5 \text{ ppm (s)}$$
 $\delta = 1.71$ ppm (br. s, 3H) $\delta = 101.6$ ppm (s)
$$\delta = 1.85 \text{ ppm (m, 4H)} \qquad \delta = 23.5 \text{ ppm (t)}$$
 $\delta = 3.80 \text{ ppm (m, 2H)}$ $\delta = 26.7 \text{ ppm (t)}$
$$\delta = 65.6 \text{ ppm (t)}$$
$$\delta = 18.1 \text{ ppm (q)}$$
$$\delta = 16.3 \text{ ppm (q)}$$

II.4. 4,5-Dimethyl-2,3-dihydrothiophen 19

II.4.1. 5-Brom-3-methyl-2-pentanon

Zu einer siedenden Lösung von 120 ml 48%-iger HBr und 50 ml Wasser wurden 37.3 g = 0.26 mol α -Methyl- α -acetyl- γ -butyrolacton (s. II.1.1.) innerhalb von drei Stunden zuge-
tropft. Das wasserdampf-flüchtige Produkt wurde in einem Wasserabscheider aufgefan-
gen.

Eine andere Variante bestand darin, 0,18 mol = 26,3 g α -Methyl- α -acetyl- γ -butyrolacton mit 1 mol = 46,3 ml 48%-iger HBr bei Raumtemperatur über Nacht stehenzulassen und dann mit K_2CO_3 auf pH = 3 - 4 zu neutralisieren⁶⁰⁾.

Bei beiden Methoden wurde anschließend die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über MgSO_4 getrocknet.

Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp. : 65 - 67 °C, 12 Torr

Ausbeute : 56 - 68% (beide Varianten)

IR : 1710 cm⁻¹ (C=O)

II.4.2. 4,5-Dimethyl-2,3-dihydrothiophen 19

33.8 g = 0.2 mol 5-Brom-3-methyl-2-pentanon in 20 ml Wasser wurden mit 14.5 g = 0.2 mol Thioharnstoff (Ega) 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde mit 5%-iger NaOH unter Stickstoffatmosphäre hydrolysiert und wieder 15 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde unter N₂ abgekühlt, mit 2n HCl neutralisiert und dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei Normaldruck und bis 200 Torr abdestilliert. Das Produkt 19 wurde anschließend bei 12 Torr in eine mit Aceton/Trockeneis gekühlte Vorlage destilliert und analog über eine 10 cm Vigreux-Kolonne redestilliert.

Sdp. : 42 °C, 12 Torr

Ausbeute : 4.5 g = 21% d. Th.

¹H-NMR : δ = 1.79 ppm (br. s, 3H)

δ = 1.63 ppm (br. s, 3 H)

δ = 2.70 ppm (m, 2H)

δ = 3.06 ppm (m, 2H)

¹³C-NMR : δ = 126.9 ppm (s)

δ = 124.6 ppm (s)

δ = 29.7 ppm (t)

δ = 41.8 ppm (t)

δ = 14.4 ppm (q)

δ = 13.7 ppm (q)

IR : 1650 cm⁻¹ (C=C)

UV : λ_{max} = 235 nm

CH-Analyse : C₆H₁₀S (114.21) : Gef. : C 63.86 H 8.71 S 27.81

Ber. : C 63.10 H 8.83 S 28.07

II.5. 4-Ethyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen 24

II.5.1. 5-Brom-3-ethyl-2-pentanon ⁵⁹⁾

5-Brom-3-ethyl-2-pentanon konnte in analoger Weise wie 5-Brom-3-methyl-2-pentanon aus α -Ethyl- α -acetyl- γ -butyrolacton ⁵⁹⁾ über beide Varianten ⁵⁹⁾⁶⁰⁾ dargestellt werden.

Sdp. : 89 - 90 °C, 12 Torr

Ausbeute : 88 -91% (Lit. 59 : 63%)

II.5.2. 4-Ethyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen 24

Wie bei der Synthese von 19 wurde 5-Brom-3-ethyl-2-pentanon mit Thioharnstoff umgesetzt, unter N₂ neutralisiert und destilliert. Die Reinigung des Produkts 24 erfolgte durch mehrmalige Destillation über eine 10 cm Vigreux-Kolonne.

Sdp. : 64 -65 °C, 12 Torr

Ausbeute : 57% d.Th.

¹H-NMR : δ = 1.80 ppm (s, 3H) ¹³C-NMR : δ = 130.7 ppm (s)

δ = 0.98 ppm (t, J=6Hz, 3H) δ = 126.6 ppm (s)

δ = 2.16 ppm (q, J=6Hz, 2H) δ = 30.0 ppm (t)

δ = 2.77 ppm (m, 2H) δ = 39.1 ppm (t)

δ = 3.03 ppm (m, 2H) δ = 22.2 ppm (t)

δ = 13.0 ppm (q)

δ = 13.5 ppm (q)

IR : 1645 cm⁻¹ (C=C)

UV : $\lambda_{\max}$ = 237 nm

CH-Analyse : C₇H₁₂S (128.24)

Gef. : C 65.45 H 9.32 S 24.78

Ber. : C 65.56 H 9.43 S 25.00

II.6. 4-Isopropyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen 28

II.6.1. 5-Brom-3-isopropyl-2-pentanon

5-Brom-3-isopropyl-2-pentanon wurde wie die beiden vorhergehenden Brompentanone aus α -Isopropyl- α -acetyl- γ -butyrolacton dargestellt.

Sdp. : 85 - 90 °C, 12 Torr

Ausbeute : 71% d.Th.

II.6.2. 4-Isopropyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen 28

28 wurde in analoger Weise wie 19 und 24 dargestellt.

Sdp. : 64 °C, 12 Torr

Ausbeute : 30% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.81 ppm (s, 3H)	$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 134.6 ppm (s)
δ = 1.00 ppm (d, J=7Hz, 6H)	δ = 125.7 ppm (s)
δ = 2.70 ppm (m, 2H, 1H)	δ = 34.9 ppm (t)
δ = 3.05 ppm (m, 2H)	δ = 30.3 ppm (t)
	δ = 27.9 ppm (d)
	δ = 21.4 ppm (q)
	δ = 13.4 ppm (q)

IR : 1655 cm^{-1} (C=C)

UV : λ_{max} = 238 nm

CH-Analyse : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}$ (142.26)

Gef. : C 67.39 H 9.98 S 22.63

Ber. : C 67.54 H 9.92 S 22.54

II.7. 4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrothiophen 32 ¹⁶⁵⁾

II.7.1. α -Acetyl- γ -thiabutylolacton ¹⁶⁶⁾

Mit einem Grignard aus 12.2 g = 0.5 mol Magnesium und 54.5 g = 0.5 mol Ethylbromid in 180 ml trockenem Ether stellte man mit 50.6 g = 0.5 mol Diisopropylamin in 100 ml absolutem Ether bei 35 °C Diisopropylmagnesiumbromid her. Zu dieser Lösung tropfte man 46.3 g = 0.45 mol Thiabutylolacton (Ega) und 61.7 g = 0.7 mol Essigester in 150 ml absolutem Ether zu. Nach Rühren über Nacht bei 35 °C wurde mit 300 ml konzentrierter HCl unter Zugabe von Eis und Wasser angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 300 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

Sdp. : 76 °C, 1.5 Torr (Lit. 166 : 60 - 61 °C, 0.05 Torr)

Ausbeute : 18.1 g = 25% (Lit. 166 : 28%)

II.7.2. 4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrothiophen 32

18.1 g = 0.11 mol α -Acetyl- γ -thiabutylolacton wurden zu 150 ml 4%-iger methanolischer HCl-Lösung, die durch Einleiten von HCl-Gas in absoluten Methanol hergestellt wurde, getropft und 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der größte Teil der überschüssigen Methanol-HCl-Lösung wurde bei 40 - 50 °C, 12 Torr abgezogen. Der Rückstand wurde in 100 ml Ether aufgenommen, zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und, nach Abrotieren des Lösungsmittels, im Ölpumpenvakuum destilliert.

Sdp. : 54 - 56 °C, 0.5 Torr (Lit. 165 : 52 - 54 °C, 0.5 Torr)

Ausbeute : 12.9 g = 74% (Lit. 165 : 73%)

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.28 ppm (s, 3H)	$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 164.4 ppm (s)
δ = 3.68 ppm (s, 3H)	δ = 157.3 ppm (s)
δ = 3.11 ppm (m, 4H)	δ = 119.8 ppm (s)
	δ = 30.7 ppm (t)
	δ = 36.9 ppm (t)
	δ = 50.9 ppm (q)
	δ = 16.4 ppm (q)

II.8. 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran 36 ¹⁶⁷⁾

II.8.1. Allylacetessigsäureethylester ¹⁶⁸⁾

46 g = 2 mol Natrium wurden in 700 ml absolutem Ethanol gelöst und bei 15 °C 286 g = 2.2 mol Acetessigester unter Rühren zugetropft. Nach einer halben Stunde wurden 153 g = 2 mol Allylbromid (Janssen) auf einmal zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht stengelassen und dann eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene NaBr wurde abfiltriert und das Lösungsmittel bei 100 Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 15 Torr über eine 15 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Sdp. : 85 - 88 °C, 15 Torr (Lit. 168 : 96 - 97 °C, 14 Torr)

Ausbeute : 252.3 g = 74% (Lit. 168 : 88%)

II.8.2. 3-Methylhex-5-en-2-on ¹⁶⁷⁾

Zu 56.1 g = 0.5 mol Kalium-tert.butylat in 200 ml absolutem Petrolether wurden 85.1 g = 0.5 mol Allylacetessigester unter leichter Kühlung zugetropft. Anschließend wurden 71.0 g = 0.5 mol Methyljodid (Merck) zugetropft und 3 - 4 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt.

Das alkylierte Produkt konnte zwar isoliert werden (Sdp. : 95 °C, 12 Torr, Ausbeute : 87%), anschließendes Erhitzen mit 15%-iger NaOH für 4 - 6 Stunden führte jedoch unter Verseifung und Decarboxylierung direkt zum 3-Methylhex-2-en-5-on.

Sdp. : 58 - 60 °C, 40 Torr (Lit. 167 : 61 °C, 40 Torr)

Ausbeute : 41%

II.8.3. 6-Acetylthio-3-methylhexan-2-on ¹⁶⁷⁾

31.2 g = 0.28 mol 3-Methylhex-2-en-5-on wurden mit 22.8 g = 0.30 mol Thioessigsäure (Merck) zwei Stunden mit einer Quecksilberhochdrucklampe unter N₂ bei Raumtemperatur belichtet. Das Produkt wurde mit wenig Ether in einen Destillationskolben überführt und im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp. : 128 - 132 °C, 12 Torr (Lit. 167 : 138 - 140 °C, 10 Torr)

Ausbeute : 24.8 g = 47% (Lit. 167 : 78%)

II.8.4. 6-Mercapto-3-methylheptan-2-on ¹⁶⁷⁾

24.8 g = 0.13 mol 6-Acetylthio-3-methylhexan-2-on und 17 g KOH in 170 ml wäßrigem Ethanol (1:1) wurden eine Stunde unter N₂ zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Essigsäure leicht angesäuert und dreimal mit je 50 ml Benzol extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ und dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp. : 89 - 93 °C, 12 Torr (Lit. 167 : 102 - 103 °C, 10 Torr)

Ausbeute : 14.8 g = 78% (Lit. 167 : 90%)

II.8.5. 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran 36 ¹⁶⁷⁾

14.8 g = 0.1 mol 6-Mercapto-3-methylheptan-2-on wurden mit 125 g eiskalter H_2SO_4 (75g konzentrierte H_2SO_4 und 50 g H_2O) eine Stunde gerührt und dann dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen der Etherphasen über MgSO_4 und Abrotieren des Lösungsmittels wurde über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Sdp. : 73 - 75 °C, 12 Torr (Lit. 167 : 65 - 66 °C, 10 Torr)

Ausbeute : 6.6 g = 50% (Lit.167 : 63%)

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.78 ppm (br. s, 3 H) $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 121.7 ppm (s)

δ = 1.68 ppm (br. s, 3H) δ = 118.6 ppm (s)

δ = 1.98 ppm (m, 4H) δ = 24.0 ppm (t)

δ = 2.78 ppm (m, 2H) δ = 27.8 ppm (t)

δ = 30.8 ppm (t)

δ = 20.5 ppm (q)

δ = 19.5 ppm (q)

II.9. 2-Methoxy-3-methyl-2-buten 49 ¹⁶⁹⁾

II.9.1. 2,2-Dimethoxy-3-methylbutan ¹⁶⁹⁾

Zu einer eiskalten Lösung von 29.3 g = 0.34 mol 3-Methyl-2-butanon (Fluka) wurden 0.15 g p-Toluolsulfonsäure und 39.0 g = 0.37 mol Orthoameisensäuremethylester (Merck) zugegeben und bei 0 °C 30 Minuten gerührt. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurden 5 ml 0.2 molarer Natriummethylat-Lösung in Methanol zugesetzt. Anschließend wurde über eine 10 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert.

Sdp. : 122 - 124 °C (Lit. 169 : 122 - 124 °C)

Ausbeute : 38.3 g = 85% (Lit. 169 : 87%)

II.9.2. 2-Methoxy-3-methyl-2-buten 49 ¹⁶⁹⁾

51.8 g = 0.4 mol 2,2-Dimethoxy-3-methylbutan wurden mit 0.2 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Die bei 93 - 95 °C übergehende Fraktion wurde sofort über eine 1 m Drehbandkolonne redestilliert.

Sdp. : 96 °C (Lit. 169 : 97 °C)

Trotz wiederholter Fraktionierung an der Drehbandkolonne konnte das Produkt 49 nicht rein erhalten werden. Es enthielt immer ca. 30% der isomeren Verbindung 2-Methoxy-3-methyl-1-buten.

Dieses Isomere störte zwar nicht bei der Photooxygenierung, da es mit $^1\text{O}_2$ nicht reagierte, jedoch wurde deshalb auf kinetische Messungen verzichtet.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.60 ppm (br. s, 3H)

δ = 1.64 ppm (br. s, 3H)

δ = 1.78 ppm (s, 3H)

δ = 3.45 ppm (s, 3H)

II.10. Sulfoxide 170)

Die bei der Photooxygenierung der Thioenolether gebildeten Sulfoxide konnten durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit unabhängig synthetisiertem Material identifiziert werden.

allgemeine Vorschrift 170) :

Die Thioenolether (ca. 0.1 mol) wurden in 40 - 50 ml Aceton (p.a. Fluka) gelöst. Anschließend wurde bei 0 °C eine äquimolare Menge an 30%-igem H_2O_2 so zugetropft, daß die Temperatur der Lösung 8 °C nicht überstieg. Der Ansatz wurde 50 Stunden bei 0 °C stehengelassen.

Das Lösungsmittel wurde abrotiert, der Rückstand dreimal mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Auszüge über MgSO_4 getrocknet.

Das Solvens wurde zuerst am Rotationsverdampfer abgezogen und dann im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt.

Die Sulfoxide konnten nicht destilliert werden, da sie bei erhöhter thermischer Belastung zerfielen.

4,5-Dimethyl-2,3-dihydrothiophen-1-oxid 23

IR : 1650 cm^{-1} (C=C), 1030 cm^{-1} (S=O)

UV : $\lambda_{\text{max}} = 260\text{ nm}$ (CH_3CN)

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.03 ppm (br. s, 3H)

δ = 1.86 ppm (br. s, 3H)

δ = 2.73 ppm (m, 2H)

δ = 3.36 ppm (m, 2H)

4-Ethyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen-1-oxid 27

IR : 1645 cm^{-1} (C=C), 1020 cm^{-1} (S=O)

UV : λ_{max} = 262 nm (CH_3CN)

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.01 ppm (m, 3H)

δ = 1.08 ppm (t, $J=8\text{ Hz}$, 3H)

δ = 2.27 ppm (q, $J=8\text{ Hz}$, 2H)

δ = 2.70 ppm (m, 2H)

δ = 3.34 ppm (m, 2H)

4-Isopropyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen-1-oxid 31

IR : 1640 cm^{-1} (C=C), 1025 cm^{-1} (S=O)

UV : λ_{max} = 265 nm (CH_3CN)

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.84 ppm (m, 3H)

δ = 1.06 ppm (d, $J=7\text{ Hz}$, 6H)

δ = 2.79 ppm (m, 2H, 1H)

δ = 3.10 ppm (m, 2H)

5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-1-oxid

IR : 1640 cm^{-1} (C=C), 1020 cm^{-1} (S=O)

UV : $\lambda_{\text{max}} = 263\text{ nm}$ (CH_3CN)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.81\text{ ppm}$ (br. s, 3H)

$\delta = 1.68\text{ ppm}$ (br. s, 3H)

$\delta = 2.11\text{ ppm}$ (m, 4H)

$\delta = 2.84\text{ ppm}$ (m, 2H)

II.11. Unabhängige Synthese der Zerfallsprodukte der 1,2-Dioxetane

II.11.1. **3-Formyloxypropanal** 38 ¹⁷¹⁾

5.61 g = 0.1 mol Acrolein (Ega) und 9.21 g = 0.2 mol Ameisensäure (Merck) wurden mit 7.66 g = 0.03 mol Bariumacetat (Merck) versetzt und 5 Stunden auf 40°C erhitzt. Dann wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert und sofort über eine 10 cm Vigreux-Kolonne redestilliert.

Sdp. : 71°C , 12 Torr (Lit. 171 : $51 - 53^\circ\text{C}$, 6.5 Torr)

Ausbeute : 3.33 g = 30% (Lit. 171 : 50%)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.70\text{ ppm}$ (br. s, 1H)

$\delta = 8.00\text{ ppm}$ (br. s, 1H)

$\delta = 2.78\text{ ppm}$ (m v. t, $J=6\text{Hz}$, 2H)

$\delta = 4.43\text{ ppm}$ (t, $J=6\text{Hz}$, 2H)

II.11.2. **3-Acetoxypropanal** 39¹⁷²⁾

11.2 g = 0.2 mol Acrolein (Ega) und 12.0 g = 0.2 mol Eisessig wurden mit 15.3 g = 0.06 mol Bariumacetat (Merck) 5 Stunden auf 40 °C erhitzt. Anschließend wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert und über eine 10 cm Vigreux-Kolonne redestilliert.

Sdp. : 70 - 71 °C, 12 Torr (Lit. 172 : 61 °C, 8 Torr)

Ausbeute : 25% (Lit. 172 : 30%)

¹H-NMR : δ = 2.01 ppm (s, 3H)

δ = 4.36 ppm (t, J=6Hz, 2H)

δ = 2.76 ppm (d v. t, J=6Hz,2Hz, 2H)

δ = 9.68 ppm (d, J=2Hz, 1H)

¹³C-NMR : δ = 199.8 ppm (d)

δ = 170.9 ppm (s)

δ = 42.7 ppm (t)

δ = 58.2 ppm (t)

δ = 20.7 ppm (q)

II.11.3. **4-Acetoxy-2-butanon** 40¹⁷³⁾

1.63 g = 0.02 mol Natriumacetat (Merck) wurden mit 39 g = 0.65 mol Eisessig und 15.2 g = 0.22 mol 1-Buten-3-on (Fluka) 14 Tage stehengelassen und dann im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp. : 76 °C, 12 Torr (Lit. 173 : 78 - 79 °C, 10 Torr)

Ausbeute : 18.3 g = 64% (Lit. 173 : 74%)

¹H-NMR : δ = 2.00 ppm (s, 3H)

δ = 2.16 ppm (s, 3H)

δ = 2.73 ppm (t, J=6Hz, 2H)

δ = 4.25 ppm (t, J=6Hz, 2H)

II.11.4. 4-Acetoxy-2-oxo-buttersäuremethylester 41

Das Zerfallsprodukt 41 des 1,2-Dioxetans 12 wurde noch nicht in der Literatur beschrieben.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.00 ppm (s, 3H)

δ = 3.85 ppm (s, 3H)

δ = 3.13 ppm (t, J=6Hz, 2H)

δ = 4.35 ppm (t, J=6Hz, 2H)

II.11.5. 5-Acetoxy-2-pentanone 42 ¹⁷⁴⁾

II.11.5.1. 5-Hydroxy-2-pentanone ¹⁷⁴⁾

12.8 g = 0.1 mol α -Acetyl- γ -butyrolacton (Ega) wurden mit 100 ml 5%-iger HCl 2 1/2 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit KOH alkalisch gemacht (pH 8) und mit Ammoniumsulfat gesättigt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase fünfmal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über K_2CO_3 getrocknet, das Lösungsmittel wurde abrotiert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp. : 95 -96 °C, 12 Torr (Lit. 174 : 98 - 101 °C, 15 - 17 Torr)

Ausbeute : 7.1 g = 69% (Lit. 174 : 81%)

II.11.5.2. 5-Acetoxy-2-pentanone ¹⁷⁴⁾

7.1 g = 0.07 mol 5-Hydroxy-2-pentanone wurden mit 8.2 g = 0.08 mol Acetanhydrid zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Lösung auf 200 ml zerkleinertes Eis gegeben, mit KOH alkalisch gemacht und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über K_2CO_3 getrocknet und nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp. : 103 - 104 °C, 12 Torr (Lit. 174 : 105 - 107 °C, 15 - 17 Torr)

Ausbeute : 4.0 g = 40% (Lit. 174 : 55%)

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.03 ppm (s, 3H)

δ = 2.15 ppm (s, 3H)

δ = 2.53 ppm (t, J=7Hz, 2H)

δ = 1.90 ppm (t, J=7Hz, 2H)

δ = 4.05 ppm (t, J=7 Hz, 2H)

II.11.6. 4-Acetylmercapto-2-butanon 43¹⁷⁵⁾

Zu 7.01 g = 0.1 mol 1-Buten-3-on (Fluka) wurden 7.6 g = 0.1 mol Thioessigsäure (Merck) bei 0 °C unter Rühren zugetropft. Nach 4 Stunden bei 0 °C wurde 15 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und dann 2 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Anschließend wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp. : 101 - 103 °C, 12 Torr (Lit. 175 : 103 - 106 °C, 14 Torr)

Ausbeute : 10.0 g = 68% (Lit. 175 : 53%)

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.28 ppm (s, 3H)

δ = 2.13 ppm (s, 3H)

δ = 2.73 ppm (m, 2H)

δ = 2.97 ppm (m, 2H)

II.11.7. 1-Acetylmercapto-3-pentanon 44¹⁷³⁾

8.41 g = 0.1 mol 1-Penten-3-on (Fluka) wurden bei 0 °C mit 7.6 g = 0.1 mol Thioessigsäure (Merck) versetzt und nach 48 Stunden bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp. : 108 - 111 °C, 12 Torr (Lit. 173 : 98 - 99 °C, 7 Torr)

Ausbeute : 14.3 g = 89% (Lit. 173 : 90%)

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.26 ppm (s, 3H)	$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 209.0 ppm (s)
δ = 1.05 ppm (t, J=7Hz, 3H)	δ = 195.7 ppm (s)
δ = 2.41 ppm (q, J=7Hz, 2H)	δ = 36.0 ppm (t)
δ = 2.70 ppm (m, 2H)	δ = 42.0 ppm (t)
δ = 3.05 ppm (m, 2H)	δ = 23.1 ppm (t)
	δ = 7.7 ppm (q)
	δ = 30.5 ppm (q)

II.11.8. 1-Acetylmercapto-4-methyl-3-pentanon 45

Das Zerfallsprodukt 45 des 1,2-Dioxetans 29 wurde noch nicht in der Literatur beschrieben.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.26 ppm (s, 3H)
δ = 1.11 ppm (d, J=7Hz, 6H)
δ = 2.40 ppm (q, J=7Hz, 1H)
δ = 2.73 ppm (m, 2H)
δ = 2.98 ppm (m, 2H)

II.11.9. 5-Acetylmercapto-2-pentanon 37 ¹⁶⁸⁾

II.11.9.1. 5-Brom-2-pentanon ⁵⁹⁾¹⁶⁸⁾¹⁷⁶⁾

Zu 70 ml 48%-iger HBr (Merck) wurden 20.5 g = 0.16 mol α -Acetyl- γ -butyrolacton (Ega) gegeben. Nach 10 Stunden bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit K_2CO_3 auf pH 3 - 4 gebracht und fünfmal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die Etherphasen wurden über K_2CO_3 getrocknet, das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp. : 80 - 82 °C, 12 Torr (Lit. 167 : 70.5 °C, 10 Torr)

Ausbeute : 20.6 g = 78% (Lit. 176 : 85%)

II.11.9.2. 5-Acetylmercapto-2-pentanon 37 ¹⁶⁷⁾

20.6 g = 0.12 mol 5-Brom-2-pentanon wurden 4 Stunden in einer ethanolischen Natriumthioacetat-Lösung (10 g NaOH, 12g Thioessigsäure, 100 ml Ethanol) unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit Wasser verdünnt und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der Etherphasen über MgSO_4 und Abrotieren des Lösungsmittels wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Sdp. : 120 - 122 °C, 12 Torr (Lit. 167 : 116 - 119 °C, 10 Torr)

Ausbeute : 10.5 g = 54% (Lit. 167 : 67%)

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.38 ppm (s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 200.05 ppm (s)

δ = 2.20 ppm (s, 3H)

δ = 199.81 ppm (s)

δ = 2.56 ppm (t, J=7Hz, 2H)

δ = 41.7 ppm (t)

δ = 1.83 ppm (t, J=7Hz, 2H)

δ = 28.0 ppm (t)

δ = 2.86 ppm (t, J=7Hz, 2H)

δ = 23.2 ppm (t)

δ = 30.8 ppm (q)

δ = 30.2 ppm (q)

III. $^1\text{H-NMR-Daten der Zerfallsprodukte der Allylhydroperoxide}$

III.1. Furan 52 ⁵⁵⁾

$^1\text{H-NMR}$: δ = 7.38 ppm (m, 2H)

δ = 6.30 ppm (m, 2H)

III.2. 2-Methylfuran 53 ^{114e)}

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.24 ppm (br. s, 3H)

δ = 5.88 ppm (m, 1H)

δ = 6.18 ppm (m, 1H)

δ = 7.18 ppm (m, 1H)

III.3. 2,3-Dimethylfuran 54 ^{114d)}

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.15 ppm (s, 3H)

δ = 1.90 ppm (s, 3H)

δ = 6.08 ppm (d, J=2Hz, 1H)

δ = 7.10 ppm (d, J=2Hz, 1H)

III.4. 3-Carbomethoxy-2-methylfuran 55 ^{114d)}

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.53 ppm (s, 3H)

δ = 3.78 ppm (s, 3H)

δ = 6.54 ppm (d, J=2Hz, 1H)

δ = 7.14 ppm (d, J=2Hz, 1H)

III.5. 2,3-Dimethylthiophen 56 ^{114a)}

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.26 ppm (s, 3H)

δ = 2.08 ppm (s, 3H)

δ = 6.70 ppm (d, J=5Hz, 1H)

δ = 6.90 ppm (d, J=5Hz, 1H)

III.6. 3-Ethyl-2-methylthiophen 57 ^{114b)}

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.25 ppm (s, 3H)

δ = 1.08 ppm (t, J=6Hz, 3H)

δ = 2.36 ppm (q, J=6Hz, 2H)

δ = 6.65 ppm (d, J=5Hz, 1H)

δ = 6.82 ppm (d, J=5Hz, 1H)

Ein Vergleich der oben aufgeführten chemischen Verschiebungen der Zerfallsprodukte der endocyclischen Allylhydroperoxide mit den aus der Literatur bekannten $^1\text{H-NMR}$ -Daten ergab völlige Übereinstimmung.

IV. Bestimmung der Aktivierungsparameter der 1,2-Dioxetane 8 und 20 §)

Die Abnahme der Intensität der direkten, bzw. der durch Energietransfer auf DBA erzielten Chemilumineszenz mit der Zeit beim Zerfall der 1,2-Dioxetane 8 und 20 konnte in Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung umgerechnet werden. Die Aktivierungsparameter errechneten sich anschließend aus den Arrhenius- und Eyring-Korrelationen für isotherme Kinetiken⁶⁴⁾.

IV.1. 1,2-Dioxetan 8

Nach Kurzwegdestillation des 1,2-Dioxetans 8 (s. Kapitel II.2.3. theoretischer Teil und I.2.6. experimenteller Teil) wurde das Produkt in 50 ml Toluol gelöst.

Diese Stammlösung hatte somit eine Konzentration von 1.15×10^{-2} M.

Davon wurden jeweils 25 µl in 3 ml Toluol mit eingestellter DBA-Konzentration gelöst, wodurch eine Meßkonzentration von 9.616×10^{-5} M entstand.

Arrhenius-Auftragung (24 Werte) :

Aktivierungsenergie : 121.0 ± 4.46 kJ/mol 28.9 ± 1.07 kcal/mol

Arrheniusfaktor : $2.33 \times 10^{13} \pm 3.49 \times 10^{12}$

Steigung : $-1.456 \times 10^4 \pm 5.37 \times 10^2$

y-Achsenabschnitt : 3.078 ± 1.5

Korrelation : 99.63%

§) s. Fußnote S. 43

Eyring-Auftragung (24 Werte) :

$$\Delta H^\ddagger : 118.0 \pm 4.62 \text{ kJ/mol} \quad 28.2 \pm 1.10 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger : 1.04 \pm 12.92 \text{ J/mol K} \quad 0.25 \pm 3.08 \text{ e.u.}$$

$$\text{Steigung :} \quad -1.420 \times 10^4 \pm 5.563 \times 10^2$$

$$\text{y-Achsenabschnitt :} \quad 2.389 \times 10^1 \pm 1.554$$

$$\text{Korrelation :} \quad 99.58\%$$

IV.2. 1,2-Dioxetan 20

1,2-Dioxetan 20 wurde ebenfalls durch Kurzwegdestillation (s.a. II.3.2. theoretischer Teil und I.2.6. experimenteller Teil) isoliert und in 25 ml Toluol gelöst.

Die Stammlösung hatte somit eine Konzentration von 1.165×10^{-1} M.

Sie wurde ebenso wie die von 8 auf eine Meßkonzentration von 9.707×10^{-4} M verdünnt.

Arrhenius-Auftragung (24 Werte) :

$$\text{Aktivierungsenergie :} \quad 83.9 \pm 3.38 \text{ kJ/mol} \quad 20.0 \pm 0.81 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Arrheniusfaktor :} \quad 1.76 \times 10^{11} \pm 2.23 \times 10^{10}$$

$$\text{Steigung :} \quad -1.010 \times 10^4 \pm 4.07 \times 10^2$$

$$\text{y-Achsenabschnitt :} \quad 2.589 \times 10^1 \pm 1.27$$

$$\text{Korrelation :} \quad 99.56\%$$

Eyring-Auftragung (24 Werte) :

$$\Delta H^\ddagger : 81.3 \pm 3.39 \text{ kJ/mol} \quad 19.4 \pm 0.81 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger : -38.56 \pm 10.56 \text{ J/mol K} \quad -9.20 \pm 2.52 \text{ e.u.}$$

$$\text{Steigung :} \quad -9.777 \times 10^3 \pm 4.072 \times 10^2$$

$$\text{y-Achsenabschnitt :} \quad 1.912 \times 10^1 \pm 1.271$$

$$\text{Korrelation :} \quad 99.53\%$$

V. Bestimmung der Chemilumineszenzparameter der 1,2-Dioxetane 8 und 20 ^{§)}

25 μ l der Stammlösungen von 8 und 20 (s. IV.) wurden in 3 ml Toluol mit eingestellten DBA- und DPA-Konzentrationen eingespritzt.

V.1. Triplett-Quantenausbeute von 8

Meßkonzentration : 9.616×10^{-5} M

Temperatur 90.5°C

c_f : $6.05 \times 10^{-11} \text{ Es}^{-1} \text{V}^{-1} \text{l}^{-1}$

$\phi_{\text{Fl}}^{\text{DBA}}$ (90.5°C) = 0.0223

$\phi_{\text{Fl}}^{\text{DBA}} \phi_{\text{ET}}^{\text{TS}}$ (90.5°C) = 0.00556

$\phi^{\text{T}} = 3.2\%$

V.2. Singulett-Quantenausbeute von 8

Meßkonzentration : 9.616×10^{-5} M

Temperatur : 84.4°C

c_f : $6.05 \times 10^{-11} \text{ Es}^{-1} \text{V}^{-1} \text{l}^{-1}$

$\phi^{\text{S}} = 0.39\%$

V.3. Triplett-Quantenausbeute von 20

Meßkonzentration : 9.7075×10^{-4} M

Temperatur : 53.7°C

c_f : $6.05 \times 10^{-11} \text{ Es}^{-1} \text{V}^{-1} \text{l}^{-1}$

$\phi_{\text{Fl}}^{\text{DBA}}$ (53.7°C) = 0.04497

$\phi_{\text{Fl}}^{\text{DBA}} \phi_{\text{ET}}^{\text{TS}}$ (53.7°C) = 0.01124

$\phi^{\text{T}} = 0.002\%$

Anhang I

Berechnungsgrundlagen der Triplett- und Singulett-Quantenausbeuten

Die Quantenausbeute der mit DPA oder DBA sensibilisierten Chemilumineszenz kann aus folgenden Meßgrößen berechnet werden :

$$\phi_{CL} = \frac{I_o}{k [D_o]} \quad (1)$$

I_o wird gegen einen Vergleichsstandard gemessen¹⁷⁷⁾, D_o ist die Anfangskonzentration des 1,2-Dioxetans und k die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung des Dioxetanzerfalls.

Für die Singulett-Quantenausbeute ϕ^S gilt folgende Beziehung :

$$\phi^S = \frac{\phi_{CI}^{DPA}}{\phi_{ET}^{SS} \phi_{FI}^{DPA}} \quad (2)$$

Unabhängig von Temperatur und Lösungsmittel beträgt der Wert für die Fluoreszenzquantenausbeute von DPA¹⁷⁸⁾ und der Wert für den Singulett-Singulett-Energietransfer bei unendlich großen DPA-Konzentrationen⁴⁵⁾⁴⁶⁾ eins.

Trägt man die nach Gleichung 1 berechneten ϕ_{CI} -Werte reziprok gegen $1/[DPA]$ auf, so erhält man ϕ_{CI} für unendlich große DPA-Konzentrationen. Dieser Wert entspricht der Singulettquantenausbeute ϕ^S .

Für die Triplett-Quantenausbeute ϕ^T gelten sinngemäß Gleichung 1 und 3 :

$$\phi^T = \frac{\phi_{FI}^{DBA}}{\phi_{ET}^{TS} \phi_{FI}^{DBA}} \quad (3)$$

Die Quantenausbeute für den Triplett-Singulett-Energietransfer ϕ_{ET}^{TS} beträgt 0.25¹⁷⁹⁾. ϕ_{Fl}^{DBA} , die Fluoreszenzquantenausbeute von DBA, ist mit einer Aktivierungsenergie von -4.5 kcal/mol von der Temperatur abhängig. Bei 293 K beträgt sie 0.20, so daß die Fluoreszenzquantenausbeute bei der jeweiligen Meßtemperatur nach Gleichung 4 berechnet werden kann :

$$\ln \phi_{Fl}^{DBA}(T_2) = \frac{E_a/R(T_1 - T_2)}{(T_1 T_2) + \ln \phi_{Fl}^{DBA}(T_1)} \quad (4)$$

Die Triplett-Quantenausbeute ϕ^T wird wie ϕ^S ermittelt, indem man $1/\phi_{Cl}$ gegen $1/[DBA]$ aufträgt und den ϕ_{Cl} -Wert für unendlich große DBA-Konzentrationen berechnet.

Anhang II

Die Kirkwood-Laidler-Eyring-Gleichung

Elektrostatischen Wechselwirkungen wird von allen zwischenmolekularen Kräften bei Reaktionen zwischen neutralen, aber dipolaren Molekülen das größte Gewicht beigemessen.

Die freie Energieänderung eines idealisierten Dipolmoleküls mit dem Radius r beträgt beim Übergang von einem Medium der Dielektrizitätskonstante 1 (Vakuum) in ein Medium der Dielektrizitätskonstante ϵ nach *Kirkwood* :

$$\Delta G^\ddagger = - \frac{\mu^2}{r^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (5)$$

Laidler und Eyring stellten 1940 eine Beziehung zwischen dem einfachen elektrostatischen Modell von *Kirkwood* und den Reaktionsgeschwindigkeiten auf ^{125b)}.

Aus der Theorie des Übergangszustands folgt :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (6)$$

Setzt man (5) in (6) ein, so ergibt sich :

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{k_B T} \left\{ \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^3} \right) \right\} \quad (7)$$

Gleichung (7) beschreibt die Geschwindigkeitskonstante k für die Reaktion zweier kugelförmiger Moleküle A und B mit den Dipolmomenten μ_A und μ_B und den Radien r_A und r_B als Funktion der Solvenspolarität, ausgedrückt durch $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. k_0 stellt die Geschwindigkeitskonstante im Medium der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon = 1$ dar.

Nichtelektrostatische Wechselwirkungen werden in Gleichung (7) nicht berücksichtigt.

Aus Gleichung (7) folgt qualitativ, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ansteigt, wenn der aktivierte Komplex dipolarer ist als die Ausgangsverbindungen.

Quantitativ ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln k$ und $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$.

Aus dieser Beziehung kann das Dipolmoment des aktivierten Komplexes berechnet werden.

Mißerfolge in der Anwendung von Gleichung (7) gehen darauf zurück, daß der Lösungsmiteleinfluß als rein dielektrisches Phänomen behandelt wird und spezifische Solvationskräfte nicht berücksichtigt werden können.

In einigen Fällen wurden dennoch zufriedenstellende Korrelationen erhalten, so z.B. bei der [2+2]-Cycloaddition von Tetracyanethylen an cyclische und acyclische Enol-
ether¹⁸⁰⁾

Die Molvolumina der reagierenden Partner können aus den Dichten berechnet werden :

$$\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte} \times N_A} = \text{Molvolumen} \quad (8)$$

($N_A = 6,02252 \times 10^{23}$ Loschmidt'sche Zahl)

Aus den Molvolumina erhält man die Radien von idealisierten, kugelförmigen Molekülen :

$$r^3 = 3/4 \pi \times \text{Molvolumen} \quad (9)$$

Das Molvolumen des Übergangszustands ergibt sich aus der Summe der Molvolumina der reagierenden Partner minus einem Doppelbindungsinkrement von $3^{181)}$.

Die Steigungen der Korrelationsgeraden (s. Abbildung 43, 45 und 47, theoretischer Teil) sind folgendermaßen definiert :

$$S = \frac{\Delta \log k_r}{\Delta((\epsilon-1)/(2\epsilon+1))} \quad (10)$$

Kombination der Gleichungen (7) und (10) ergibt :

$$\mu_{\text{ÜZ}}^2 = r_{\text{ÜZ}}^3 \left\{ \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \right) + 2.303 S k_B T \right\} \quad (11)$$

k_B = Boltzmann-Konstante : $1.38 \times 10^{-4} \text{ D}^2 \text{ Å}^{-3} \text{ K}^{-1}$

T = absolute Temperatur : 286 K

Zusammenfassung

Mit cyclischen Enol- und Thioenolethern als $^1\text{O}_2$ -Akzeptoren wurde die Konkurrenz der [2+2]-Cycloaddition und der En-Reaktion untersucht :

1. Bei der mit TPP sensibilisierten Photooxygenierung von 2,3-Dihydrofuran 1, 5-Methyl-2,3-dihydrofuran 4, 4,5-Dimethyl-2,3-dihydrofuran 7, 5,6-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyran 15, 4-Carbomethoxy-5-methyl-2,3-dihydrofuran 11, 4,5-Dimethyl-2,3-dihydrothiophen 19, 4-Ethyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen 24 und 4-Iso-propyl-5-methyl-2,3-dihydrothiophen 28 bei tiefen Temperaturen konnten nach Kurzwegdestillation die entsprechenden 1,2-Dioxetane in Substanz isoliert werden.
2. Der Nachweis der 1,2-Dioxetane erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen.
Aus den Kopplungskonstanten der 1,2-Dioxetane 8 und 20 konnten die Konformationen dieser Verbindungen bestimmt werden.
3. Die 1,2-Dioxetane zerfallen unter Chemilumineszenz, die mit DBA verstärkt werden kann, zu den Carbonylverbindungen 38 - 45.
Die Zerfallsprodukte konnten durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit unabhängig synthetisiertem Material eindeutig identifiziert werden.
4. Die Aktivierungs- und Chemilumineszenzparameter des Zerfalls der 1,2-Dioxetane 8 und 20 wurden bestimmt.
Mit einer freien Aktivierungsenergie von 28.1 kcal/mol, sowie Triplett- und Singulett-Quantenausbeuten von 3.2% bzw. 0.39% liegt 8 im Bereich vergleichbarer alkoxy-substituierter 1,2-Dioxetane.

20 ist dagegen mit einer freien Aktivierungsenergie von 22.7 kcal/mol das bis heute stabilste isolierbare Schwefel-substituierte 1,2-Dioxetan.

Die Triplett- und Singulett-Quantenausbeuten von 0.002% bzw. $<10^{-5}\%$ sind sehr niedrig und weisen auf "Dunkelreaktionen" beim Zerfall hin.

5. Die 1,2-Dioxetane 2, 5 und 8 addieren bei Raumtemperatur Methanol unter Bildung von β -Alkoxyhydroperoxiden (46 - 48).

Der Nachweis dieser Additionsprodukte erfolgte durch ^1H -NMR-Spektroskopie.

In Abhängigkeit von Struktur und Stabilität kann die Addition mit dem Zerfall konkurrieren.

6. Bei allen untersuchten cyclischen Enol- und Thioenolethern kommt es bei der Reaktion mit $^1\text{O}_2$ zur Konkurrenz zwischen [2+2]-Cycloaddition und En-Reaktion.

Die Allylhydroperoxide wurden NMR-spektroskopisch identifiziert.

Die Produktverteilung zwischen 1,2-Dioxetanen und Allylhydroperoxiden erweist sich als von der Substitution und der Ringgröße abhängig.

Das Lösungsmittel beeinflusst die Produktverteilung nur sehr wenig.

7. Die an der Doppelbindung dimethylsubstituierten Verbindungen 7 und 19 reagieren mit $^1\text{O}_2$ in allen Lösungsmitteln zu $>80\%$ zu den 1,2-Dioxetanen.

5-Methyl-2,3-dihydrofuran 4 zeigt eine leichte Solvensabhängigkeit der Produktverteilung : in den unpolaren Solventien CCl_4 und C_6H_6 entstehen 47% Allylhydroperoxid und 53% 1,2-Dioxetan, in polarerer Medien wird das 1,2-Dioxetan zu $>72\%$ gebildet.

2,3-Dihydrofuran 1 weist ebenfalls nur in den unpolaren Lösungsmitteln eine Abhängigkeit der Produktverteilung auf (28% 1,2-Dioxetan neben 72% Allylhydroperoxid). In den polaren Solventien wird das 1,2-Dioxetan zu $>70\%$ gebildet.

Bei der Photooxygenierung von 11 sind dagegen die Allylhydroperoxide in allen Lösungsmitteln die Hauptprodukte (>60%). Der Anteil des 1,2-Dioxetans 12 steigt von 4% in C_6H_6 auf 44% in CH_3CN .

Die Produktverteilung des Dihydropyrans 15 hängt ebenfalls nicht von der Solvenspolarität ab. Das 1,2-Dioxetan 16 wird im Durchschnitt zu 30% neben 70% Allylhydroperoxiden gebildet.

Der offenkettige Enolether 49 reagiert mit 1O_2 ausschließlich zu Allylhydroperoxiden, deren Produktverteilung solvensunabhängig ist.

8. Bei der Photooxygenierung der Verbindungen 7 und 19 waren 2-exo-Methylenhydroperoxide spektroskopisch nicht nachzuweisen.

Ebenfalls nicht nachweisbar war ein endocyclisches Allylhydroperoxid, das bei der Reaktion von 1O_2 mit Dihydropyran 15 zu erwarten gewesen wäre.

Die endocyclischen Allylhydroperoxide der Dihydrofurane und -thiophene spalten bei Raumtemperatur H_2O_2 unter Bildung der Furane bzw. Thiophene ab.

Die Allylhydroperoxide des Dihydropyrans 15 zerfallen dagegen unter Hock-Spaltung⁶¹⁾ zur Carbonylverbindung 42, die auch durch Zerfall des 1,2-Dioxetans 16 entsteht.

Der Zerfall der exocyclischen Allylhydroperoxide 10, 14 und 22 konnte nicht geklärt werden.

9. Die sensibilisierten Photooxygenierungen der Enol- und Thioenolether 1, 4, 7, 11, 15 und 19 erfolgen als Singulett-Sauerstoff-Reaktionen, deren absolute Geschwindigkeitskonstanten ermittelt wurden.

Entsprechend der Nucleophilie der Doppelbindung reagierten die dimethylsubstituierten Verbindungen 7, 15 und 19 am schnellsten ($5 \cdot 10 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), gefolgt von 4 ($2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 1 ($2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und 11.

11 reagierte am langsamsten von allen Verbindungen und die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich als von der Solvenspolarität abhängig ($2.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

10. Die Dipolmomente der Übergangszustände der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 1, 4 und 11 konnten aus den partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet werden.

Die Übergangszustände der 1,2-Cycloaddition sind mit 3.62 D, 3.26 D und 6.50 D nur schwach polar, wobei bei 11 das relativ große Dipolmoment der Ausgangsverbindung berücksichtigt werden muß. Die Übergangszustände der En-Reaktion sind weniger polar : 1.63 D, 1.91 D und 4.00 D.

11. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, Produktverteilungen, Solvenseinflüsse und Dipolmomente der Übergangszustände lassen sich sowohl für die 1,2-Cycloaddition als auch für die En-Reaktion am besten mit einem Reaktionsmechanismus vereinbaren, nach welchem $^1\text{O}_2$ mit dem Enol- bzw. Thioenolether ein Perepoxid-Zwischenprodukt bildet, das dann in das 1,2-Dioxetan oder in die Allylhydroperoxide umlagert.

Die Möglichkeit, daß 49 nach einem konzertierten Mechanismus, also ohne perepoxidische Zwischenstufe, mit $^1\text{O}_2$ reagiert, ist nicht auszuschließen.

Literaturverzeichnis :

1. a) H.Fritzche, Compt.Rend. **64** (1867), 1035.
b) O.Raab, Chem.Zentr. **1** (1900), 618.
c) C.W.Hausman, Biochem.Ztg. **7, 14** (1908), 275.
2. H.V.Tappeiner, A.J. Odlbauer, Z.Biochem. **39** (1900), 524.
3. A.Windaus, J.Brunken, Ann.Chem. **460** (1928), 225.
4. a) H.Kautsky, H.DeBruijn, Naturwiss. **19** (1931), 1043.
b) H.Kautsky, H.DeBruijn, R.Neuwirth, W.Baumeister, Chem.Ber. **66B** (1933), 1588.
c) H.Kautsky, Trans.Farad.Soc. **35** (1939), 216.
5. a) G.O.Schenck, Naturwiss. **35** (1948), 28.
b) G.O.Schenck, Z.Elektrochem. **55** (1951), 505.
c) G.O.Schenck, Angew.Chem. **69** (1957), 579.
6. K.Gollnick, G.O.Schenck, Pure Appl.Chem. **9** (1964), 507.
7. C.S.Foote, S.Wexler, J.Am.Chem.Soc. **86** (1964), 3879.
8. E.J.Corey, W.C.Taylor, J.Am.Chem.Soc. **86** (1964), 3881.
9. M.Kasha in "Singlet Oxygen", H.H.Wasserman, R.W.Murray (Eds.), Acad.Press, New York 1979, S.xiii.
10. a) K.Gollnick, La Chimica e l'Industria **64** (1982), 156.
b) M.Ihara, K.Noguchi, K.Fukumoto, T.Kametani, Tetrah. **41** (1985), 2109.
c) M.Natsume, I.Utsunomiya, K.Yamaguchi, S.-I.Sakai, Tetrah. **41** (1985), 2115.
d) B.Rånby, J.F.Rabek in "Singlet Oxygen", Wiley Intersci., London 1978.
11. a) C.S.Foote in "Free Radicals in Biology" Vol.II, W.A.Pryor (Ed.), Acad.Press, New York 1972, Kap.3, S. 85.
b) K.Gollnick in "Radiation Research: Biomedical, Chemical and Physical Perspectives", O.F.Nygaard, H.J.Adler, W.K.Sinclair (Eds.), Acad.Press, New York 1976, S.590.

11. c) T.Wilson,J.W.Hastings in "Photophysiology",Vol.V, A.C.Giese (Ed.), Academic Press, New York 1970, S. 49.
d) A.A.Gorman,G.Lovering,M.A.J.Rodgers, Photochem.Photobiol. **23** (1976), 399.
e) J.J.M.Lamberts,D.C.Neckers, Tetrahedron **41** (1985), 2183.
f) B.Franck, Angew.Chem. **94** (1982), 327.
12. A.U.Khan,M.Kasha, Ann.N.Y.Acad.Sci. **171** (1970), 24.
13. N.J.Krinsky, Trends Biochem.Sci. **2** (1977), 35.
14. a) J.N.Pitts jr., Adv.Environm.Sci.Technol. **1** (1969), 289.
b) J.N.Pitts jr.,B.J.Finlayson, Angew.Chem. **84** (1975), 18.
15. K.Gollnick, Adv.Photochem. **6** (1968), 1.
16. A.A.Frimer in "The Chemistry of Peroxides", S.Patai (Ed.), J.Wiley, New York 1983, S. 201.
17. H.F.Schäfer,F.E.Harris, J.Chem.Phys. **48** (1968), 4946.
18. M.Kasha,D.E.Brabham in Lit.9), S. 1.
19. a) M.Kasha,D.E.Brabham in Lit. 9), Kap. 1, S. 1.
b) S.J.Arnold,M.Kubo,E.A.Ogryzlo, Adv.Chem.Ser. **77** (1968), 133.
c) P.D.Merkel,D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. **94** (1972), 7244.
d) C.A.Long,D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975), 2018.
20. I.B.C.Matheson,J.Lee,B.S.Yamanashi,M.L.Wolbarsht, J.Am.Chem.Soc. **96** (1974),3343.
21. a) W.Bader,E.A.Ogryzlo, Discuss.Farad.Soc. **37** (1964), 46.
b) J.F.Noxon, Can.J.Phys. **39** (1961), 1110.
22. K.Gollnick,G.Schade, Tetrah.Lett. **1973**, 857.
23. D.Haisch, Dissertation Universität München, 1976.
24. H.H.Seliger, Anal.Biochem. **1** (1960), 60.
25. a) R.W.Murray,M.L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. **90** (1968), 537.
b) R.W.Murray,M.L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. **91** (1969), 5358.
c) A.P.Schaap,K.Kees,A.L.Thayer, J.Org.Chem. **40** (1975), 1185.

26. H.H.Wasserman, J.R.Scheffer, J.C.Cooper, J.Am.Chem.Soc. **94** (1972), 4991.
27. E.J.Corey, M.M.Mehrota, A.U.Khan, J.Am.Chem.Soc. **108** (1986), 2472.
28. N.J.Turro in "Modern Molecular Photochemistry", The Benjamin-Cummings Publishing Co., Inc., Kalifornien 1978, Kap. 14, S.579.
29. a) K.Gollnick, T.Franken, G.Schade, G.Dörhöfer, Ann.N.Y.Acad.Sci. **171** (1970), 89.
b) W.Adam, Chem.Z. **99** (1975), 142.
30. a) A.U.Khan, Chem.Phys.Lett. **72** (1980), 112.
b) J.R.Hurst, J.D.McDonald, G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. **104** (1982), 2065.
31. W.Adam, Chemie in unserer Zeit **16** (1982), 170.
32. E.Cadenas, H.Sies, Meth.Enzymol. **105** (1984), 221.
33. K.J.Salakhiddinov, B.M.Dzhagarov, J.M.Byteva, G.P.Gurinovich, Chem.Phys.Lett. **76** (1980), 85.
34. a) C.Ouannes, T.Wilson, J.Am.Chem.Soc. **90** (1968), 6527.
b) R.S.Davidson, U.R.Trethewey, J.Am.Chem.Soc. **98** (1976), 4008.
35. C.S.Foote in Lit. 9, S.139.
36. K.U.Ingold, Chem.Rev. **61** (1961), 563.
37. a) C.S.Foote, R.W.Denny, J.Am.Chem.Soc. **90** (1968), 6233.
b) Lit. 15.
38. R.H.Young, R.L.Martin, D.Feriozi, D.Brewer, R.Kayser, Photochem.Photobiol. **17** (1973), 233.
39. K.Gollnick, H.J.Kuhn in Lit. 9, Kap. 8, S.287.
40. A.P.Schaap, K.A.Zaklika in Lit. 9, Kap. 6, S.173.
41. K.Gollnick, J.H.E.Lindner, Tetrah.Lett. **1973**, 1903.
42. a) J.H.E.Lindner, H.J.Kuhn, K.Gollnick, Tetrah.Lett. **1972**, 1705.
b) M.H.Fisch, J.C.Gramain, J.A.Oleson, J.C.S.Chem.Comm. **1970**, 13.
c) M.H.Fisch, J.C.Gramain, J.A.Oleson, J.C.S.Chem.Comm. **1971**, 663.
d) D.Belluš, H.Lind, J.F.Wyatt, J.C.S.Chem.Comm. **1972**, 1199.

43. C.S.Foote, J.W.Peters, J.Am.Chem.Soc. **93** (1971), 3795.
44. K.R.Kopecky, C.Mumford, Can.J.Chem. **47** (1969), 709.
45. W.Adam in Lit. 16, Kap. 24, S.829.
46. W.Adam, G.Cilento, Angew.Chem. **95** (1983), 525.
47. P.D.Bartlett, A.P.Schaap, J.Am.Chem.Soc. **92** (1970), 3223.
48. S.Mazur, C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. **92** (1970), 3225.
49. C.S.Foote, A.A.Dzakpasu, J.W.-P.Lin, Tetrah.Lett. **1975**, 1247.
50. W.Adam, L.A.Arias, Chem.Ber. **115** (1982), 2592.
51. W.Adam, L.A.Arias, D.Scheutzw, Tetrah.Lett. **1982**, 2835.
52. G.G.Geller, C.S.Foote, D.B.Pechman, Tetrah.Lett. **1983**, 673.
53. P.S.Handley, A.J.Stern, A.P.Schaap, Tetrah.Lett. **1985**, 3183.
54. a) M.Karplus, J.Chem.Phys. **30** (1959), 11.
b) M.Karplus, J.Am.Chem.Soc. **85** (1963), 2870.
55. a) M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh in "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme Verlag, Stuttgart 1979, S.100.
b) H.Günther in "NMR-Spektroskopie", Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
56. P.A.Burns, C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. **96** (1974), 4339.
57. a) Y.-Y.Chen, C.Zhu, H.-K.Leung, J.Am.Chem.Soc. **107** (1985), 5274.
b) Y.-Y.Chen, C.Zhu, H.-K.Leung, Tetrah.Lett. **1986**, 3737.
58. a) W.Ando, J.Suzuki, T.Arai, T.Migita, Tetrah. **29** (1973), 1507.
b) W.Ando, K.Watanabe, T.Migita, J.C.S.Chem.Comm. **1975**, 961.
c) W.Ando, T.Nagashima, K.Saito, S.Kohmoto, J.C.S.Chem.Comm. **1979**, 154.
d) W.Ando, Sulf.Rep. **1** (1981), 147.
59. S.R.Schow, T.C.McMorris, J.Org.Chem. **44** (1979), 3763.
60. F.Korte, K.H.Büchel, Angew.Chem. **23** (1959), 709.
61. a) A.A.Frimer, Chem.Rev. **79** (1979), 359.
b) A.A.Frimer, J.Photochem. **25** (1984), 211.

62. K.A.Horn, J.-Y.Koo, S.P.Schmidt, G.B.Schuster, Mol.Photochem. **5** (1979), 1.
63. R.Melhuish, J.Phys.Chem. **65** (1961), 229.
64. W.Adam, G.Cilento in "Chemical and Biological Generation of Electronically Excited States", Acad.Press, New York 1982.
65. W.Adam, W.J.Baader, J.Am.Chem.Soc. **107** (1985), 410.
66. a) A.L.Baumstark, C.E.Wilson, Tetrah.Lett. **1981**, 4363.
b) P.Lechtken, G.Reissenweber, P.Grubmüller, Tetrah.Lett. **1977**, 2881.
67. K.R.Kopecky, J.E.Filby, C.Mumford, P.A.Lockwood, J.Y.Ding, Can.J.Chem. **53** (1975), 1103.
68. T.Wilson, D.E.Golan, M.S.Scott, A.L.Baumstark, J.Am.Chem.Soc. **98** (1976), 1086.
69. W.Adam, O.Cueto, E.Schmidt, K.Takayama, Angew.Chem. **93** (1981), 1100.
70. W.Adam, N.Duran, G.A.Simpson, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975), 5464.
71. a) H.E.O'Neal, W.H.Richardson, J.Am.Chem.Soc. **92** (1970), 6553.
b) H.E.O'Neal, W.H.Richardson, J.Am.Chem.Soc. **93** (1971), 1828.
c) W.H.Richardson, H.E.O'Neal, J.Am.Chem.Soc. **94** (1972), 8665.
d) W.H.Richardson, F.C.Montgomery, M.B.Yelvington, H.E.O'Neal, J.Am.Chem.Soc. **96** (1974), 7525.
72. a) W.H.Richardson, D.L.Stigall-Estberg, J.Am.Chem.Soc. **104** (1982), 4173.
b) W.H.Richardson, J.H.Burns, M.E.Price, R.Crawford, M.Foster, P.Slusser, J.H.Andergg, J.Am.Chem.Soc. **100** (1978), 596.
73. J.-Y.Koo, G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. **99** (1977), 5403.
74. T.Wilson, M.E.Landis, A.L.Baumstark, P.D.Bartlett, J.Am.Chem.Soc. **95** (1973), 4765.
75. a) K.K.Smith, J.-Y.Koo, G.B.Schuster, K.J.Kaufmann, J.Phys.Chem. **82** (1978), 2291.
b) D.C.Doetschmann, J.L.Fish, P.Lechtken, D.Negus, Chem.Phys. **51** (1980), 89.

76. F.McCapra, J.C.S.Chem.Comm. **1968**, 155.
77. D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. **91** (1969), 6554.
78. a) N.J.Turro,P.Lechtken, J.Am.Chem.Soc. **95** (1973), 264.
b) N.J.Turro,P.Lechtken, PureAppl.Chem. **33** (1973), 363.
c) N.J.Turro,P.Lechtken,N.E.Schore,G.B.Schuster,H.-C.Steinmetzer,A.Yekta, Acc.Chem.Res. **7** (1974), 97.
79. N.J.Turro,A.Devaquet, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975), 3859.
80. G.B.Schuster, Acc.Chem.Res. **12** (1979), 366.
81. a) A.Weller,K.A.Zachariasse in "Chemiluminescence and Bioluminescence", M. Cormier,D.M.Hercules,J.Lee(Eds.),PlenumPress, New York 1973, S. 169
b) G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. **101** (1979), 5851.
c) R.A.Marcus, J.Chem.Phys. **24** (1956), 966.
82. a) K.A.Zaklika,T.Kissel,A.L.Thayer,P.A.Burns,A.P.Schaap, Photochem.Photobiol. **30** (1979), 35.
b) K.A.Zaklika,P.A.Burns,A.P.Schaap, J.Am.Chem.Soc. **100** (1978), 318.
83. a) H.Takeshita,T.Hatsui, J.Org.Chem. **43** (1978), 3080.
b) T.Hatsui,H.Takeshita, Bull.Chem.Soc.Jpn. **53** (1980), 2655.
84. a) C.Mumford, Chem.Brit. **1975**, 402.
b) W.H.Richardson,U.F.Hodge, J.Am.Chem.Soc. **93** (1971), 3996.
85. a) P.D.Bartlett,A.L.Baumstark,M.E.Landis, J.Am.Chem.Soc. **95** (1973), 6486.
b) P.D.Bartlett,A.L.Baumstark,C.L.Lerman, J.Am.Chem.Soc. **96** (1974), 5267.
c) P.D.Bartlett,M.E.Landis,M.J.Shapiro, J.Org.Chem. **42** (1977), 1661.
d) A.L.Baumstark,M.E.Landis,P.J.Brooks, J.Org.Chem. **44** (1979), 4251.
e) A.L.Baumstark,J.McCloskey,T.E.Williams,D.R.Crisope, J.Org.Chem. **45** (1980), 3593.

- f) B.S.Campbell,N.J.De'Ath,D.B.Denney,L.S.Shih, J.C.S.Chem.Comm. **1978**, 2924.
- g) B.S.Campbell,D.B.Denney,D.Z.Denney,L.S.Shih, J.C.S.Chem.Comm. **1978**, 854.
- h) I.Saito,S.Matsugo,T.Matsuura, J.Am.Chem.Soc. **101** (1979), 4757.
86. a) H.H.Wasserman,I.Saito, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975), 905.
- b) B.S.Campbell,D.B.Denney,D.Z.Denney,L.S.Shih, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975), 3850.
87. a) W.Ando,K.Watanabe,J.Suzuki,T.Migita, J.Am.Chem.Soc. **96** (1974), 6766.
- b) F.Abello,J.Bois,J.Gomez,J.Morell,J.J.Bonet, Helv.Chim.Acta **58** (1975), 2549.
- c) D.A.Lightner,L.K.Low, J.Het.Chem. **12** (1975), 793.
- d) D.A.Lightner,R.D.Norris,D.J.Kirk,R.M.Key, Experientia **30** (1974), 587.
- e) D.A.Lightner,C.-S.Pak, J.Org.Chem. **40** (1975), 2724.
88. a) I.Saito,S.Matsugo,T.Matsuura, J.Am.Chem.Soc. **101** (1979), 4757, 7332.
- b) N.J.Turro,Y.Ito,M.-F.Chow,W.Adam,O.Rodriguez,F.Yani, J.Am.Chem.Soc. **99** (1977), 5836.
- c) E.W.H.Asveld,R.M.Kellogg, J.Am.Chem.Soc. **102** (1980), 3644.
89. a) C.W.Jefford,C.G.Rimbault, J.Am.Chem.Soc. **100** (1978), 295, 6437, 6515.
- b) C.W.Jefford,J.Boukouvalas,S.Kohmoto,G.Bernardelli, Tetrah. **41** (1985), 2081.
90. A.A.Gorman,I.R.Gould,I.Hamblett, J.Am.Chem.Soc. **104** (1982), 7098.
91. C.W.Jefford,J.Boukouvalas,S.Kohmoto, Helv.Chim.Acta **66** (1983), 2615.
92. K.Gollnick,A.Griesbeck, Tetrah. **41** (1985), 2057.

93. K.Gollnick,A.Griesbeck, Tetrah.Lett. **1984** , 4921.
94. a) M.E.Burrage,R.C.Cookson,S.S.Gupte,I.D.R.Stevens, J.Chem.Soc.PerkinTrans.
2 (1975), 1325.
b) W.H.Pirkle,J.C.Stickler, J.C.S.Chem.Comm. **1967** , 760.
c) S.Ohashi,K.Leong,K.Matyjaszewski,G.B.Butler, J.Org.Chem. **45** (1980), 3467.
d) S.Ohashi,G.B.Butler, J.Org.Chem. **45** (1980), 3472.
e) E.K.vonGusdorf,D.V.White,B.Kim,D.Hess,J.Leitich, J.Org.Chem. **35** (1970),
1155.
95. C.-C.Cheng,C.A.Seymour,M.A.Petti,F.D.Greene,J.F.Blount, J.Org.Chem. **49**
(1984), 2910.
96. a) P.D.Bartlett,G.D.Mendenhall,A.P.Schaap, Ann.N.Y.Acad.Sci. **171** (1970), 79.
b) E.C.Blossey,D.C.Neckers, J.Am.Chem.Soc. **95** (1973), 5820.
97. a) A.A.Frimer,P.D.Bartlett,A.F.Boschung,J.G.Jewett, J.Am.Chem.Soc. **99**
(1977), 7977.
b) P.D.Bartlett, A.A.Frimer, Heterocycles **11** (1978), 419.
c) A.A.Frimer, J.Org.Chem. **42** (1977), 3194.
98. a) A.A.Frimer, Chem.Rev. **79** (1979), 359.
b) A.A.Frimer, J.Photochem. **25** (1984), 211.
99. M.J.Mirbach,A.Henne,K.Schaffner, J.Am.Chem.Soc. **100** (1978), 7127.
100. a) W.B.Hammond, Tetrah.Lett. **1979**, 2309.
b) A.Griesbeck, Dissertation, Universität München 1984.
c) R.Gerdil,G.Barchietto,C.W.Jefford, J.Am.Chem.Soc. **106** (1984), 8004.
101. K.T.Alben,A.Auerbach,W.M.Ollison,J.Weiner,R.J.Cross, J.Am.Chem.Soc. **100**
(1978), 3274.

102. a) G.Rousseau,P.LePerchec,J.M.Conia, Tetrah.Lett. **1977**, 2517.
b) G.Rousseau,A.Lechevallier,F.Huet,J.M.Conia, Tetrah.Lett. **1978**, 3287.
103. D.Lerdal,C.S.Foote, Tetrah.Lett. **1978**, 3227.
104. C.W.Jefford, Tetrah.Lett. **1979**, 985.
105. L.B.Harding,W.A.Goddard III, J.Am.Chem.Soc. **102** (1980), 439.
106. a) K.H.Schulte-Elte,B.L.Müller,V.Rautenstrauch, Helv.Chim.Acta **61** (1978), 2777.
b) K.H.Schulte-Elte,B.L.Müller,H.Pamingle, Helv.Chim.Acta **62** (1979), 816.
c) M.G.Orfanopoulos,M.B.Grdina,L.M.Stephenson, J.Am.Chem.Soc. **101** (1979), 275.
d) L.M.Stephenson,M.J.Grdina,M.G.Orfanopoulos, Acc.Chem.Res. **13** (1980), 419.
e) M.G.Orfanopoulos,L.M.Stephenson, J.Am.Chem.Soc. **102** (1980), 1417.
107. M.G.Orfanopoulos,C.S.Foote, Tetrah.Lett. **1985**, 5991.
108. H.E.Ensley,R.V.C.Carr,R.S.Martin,T.E.Pierce, J.Am.Chem.Soc. **102** (1980), 2836.
109. J.M.McIntosh,H.B.Goodbrand,G.M.Masse, J.Org.Chem. **39** (1974), 202.
110. a) J.M.McIntosh,G.M.Masse, J.Org.Chem. **40** (1975), 1294.
b) J.M.McIntosh,M.A.Siddiqui, Can.J.Chem. **61** (1983), 1872.
c) P.Y.Johnson,E.Koza, J.Org.Chem. **38** (1973), 2967.
111. a) P.K.Korver,P.J.van der Haak,H.Steinberg,Th.J.DeBoer, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas **84** (1965), 129.
b) S.Hoff,L.Brandsma,J.F.Arens, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas **88** (1969), 602.
c) R.A.Walsh,A.T.Bottini, J.Org.Chem. **35** (1970), 1086.
d) P.P.Montijn,L.Brandsma,J.F.Arens, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas **86** (1967), 129.
e) M.Barfield,R.J.Spear,S.Sternhell, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975), 5160.

112. E.Taskinen, Tetrah. **34** (1978), 433.
113. a) E.L.Eliel,M.Manoharan,K.M.Pietrusiewicz,K.D.Hargrave, Org.Magn.Reson. **21** (1983) 94.
b) E.Kleinpeter,C.Duschek,M.Mühlstädt, J.Prakt.Chem. **320** (1978), 303.
114. a) M.Janda,J.Srogl,M.Nemec,P.Vopatrna, Synthesis **1972**, 545.
b) S.Gronowitz,B.Cederlund,A.-B.Hornfeldt, Chem.Scr. **5** (1974), 217.
c) S.Gronowitz,J.Johnson,A.-B.Hornfeldt, Chem.Scr. **7** (1975), 211.
d) K.C.Rice,J.R.Dyer, J.Heterocycl.Chem. **12** (1975), 1325.
e) The Aldrich Library of NMR-Spectra Ed. II, C.J.Pouchet (Ed.), Vol.II, 454 B, 462 C, 1983.
115. a) R.W.Murray, Chem.Eng .News **48** (1970), 34.
b) K.-H.Schulte-Elte, Dissertation,Universität Göttingen 1961.
116. E.H.Farmer,A.Sundralingan, J.Chem.Soc. **1942**, 121.
117. a) K.Gollnick,H.Hartmann,H.Paur in "Oxygen and Oxy-Radicals in Chemistry and Biology", M.A.Rodgers,E.L.Powers (Eds.), Acad.Press, New York 1981, 379.
b) H.Hartmann, Dissertation, Universität München 1979.
118. a) K.Gollnick,A.Griesbeck, Tetrah.Lett. **1984**, 725.
b) K.Gollnick,A.Griesbeck, Tetrah. **40** (1984), 3235.
119. K.Gollnick,A.Griesbeck, Ang.Chem. **95** (1983), 751.
Ang.Chem.Int.Ed.Engl. **22** (1983), 726.
120. R.M.Badger,A.C.Wright,R.F.Whitlock, J.Chem.Phys. **43** (1965), 4345.
121. C.A.Long,D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975), 2018.
122. P.D.Merkel,D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. **94** (1972), 7244.

123. P.D.Merkel,D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. **94** (1972), 1029,1030.
124. E.L.Clennan,M.E.Mehrsheikh-Mohammadi, J.Am.Chem.Soc. **105** (1983), 5932.
125. a) J.G.Kirkwood, J.Chem.Phys. **2** (1934), 351.
b) K.J.Laidler,H.Eyring, Ann.N.Y.Acad.Sci. **39** (1940), 303.
c) A.A.Frost,R.G.Pearson in "Kinetics and Mechanism", J.Wiley&Sons, New York 1961.
126. I.M.Byteva,G.P.Gurinovich,J.Luminesc. **21** (1979), 17.
127. E.Taskinen,E.Kukkamaki, Finn.Chem.Lett. **1978**, 234.
128. J.R.Durig,Y.S.Li,C.K.Tong, J.Chem.Phys. **56** (1972), 5692.
129. J.R.Hurst,G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. **104** (1982), 6854.
130. a) Lit. 40.
b) G.R.Faler, Ph.D. Dissertation, Wayne State University, Detroit, Michigan 1977.
c) K.A.Zaklika,B.Kaskar,A.P.Schaap, J.Am.Chem.Soc. **102** (1980), 386.
131. S.L.Wilson,G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. **105** (1983), 679.
132. a) Lit. 39.
b) C.S.Foote,R.W.Denny, J.Am.Chem.Soc. **93** (1971), 5162,5268.
133. E.L.Clennan,R.P.L'Esperance, J.Am.Chem.Soc. **107** (1985), 5178.
134. C.W.Jefford,S.Kohmoto, Helv.Chim.Acta **65** (1982), 133.
135. a) J.R.Hurst,S.L.Wilson,G.B.Schuster, Tetrah. **41** (1985), 2191.
b) S.L.Wilson,G.B.Schuster, J.Org.Chem. **51** (1986), 2056.
136. a) G.O.Schenck,E.Koch, Z.Elektrochem. **64** (1960), 170.
b) G.O.Schenck,H.Mertens,W.Müller,E.Koch,G.P.Scheiraenz, Ang.Chem. **68** (1956), 303.
c) E.Koch, Tetrah. **24** (1968), 6295.
d) R.D.Ashford,E.A.Ogryzlo, J.Am.Chem.Soc. **91** (1969), 5358.
137. A.A.Gorman, J.Chem.Soc.Rev. **10** (1981), 205.

138. a) C.S.Foote, PureAppl.Chem. **27** (1971), 639.
b) K.Gollnick in "Oxidation of Organic Compounds III", Adv.Chem.Ser. **77** (1968), 78.
c) F.A.Litt,A.Nickon in Lit. 138b), S. 118.
139. a) D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. **91** (1969), 6554.
b) D.R.Kearns, Chem.Rev. **71** (1971),395.
c) D.R.Kearns, A.U.Khan,Photochem.Photobiol. **10** (1969), 163.
d) D.R.Kearns,W.Fenical,P.Radlick, Ann.N.Y.Acad.Sci. **171** (1970), 34.
e) K.Yamaguchi,T.Fueno,H.Futome, Chem.Phyt.Lett. **22** (1973), 466.
140. a) Lit. 138.
b) Lit. 139b,e
c) C.S.Foote,J.W.-P.Lin, Tetrah.Lett. **1968**, 3267.
d) Lit. 49.
e) J.Ericksen,C.S.Foote,T.L.Parker, J.Am.Chem.Soc. **99** (1977), 6455.
f) D.A.Lightner,Y.T.Park, Tetrah.Lett. **1976**, 2209.
g) D.A.Lightner, Photochem.Photobiol. **26** (1977), 427,432.
h) N.D.Epiotis,R.L.Yates,D.Carlberg,F.Bernardi, J.Am.Chem.Soc. **98** (1976),453.
141. D.Rehm,A.Weller, Isr.J.Chem. **8** (1970), 259.
142. a) Lit. 47.
b) P.D.Bartlett, Science **159** (1968), 833.
c) P.D.Bartlett, Q.Rev.Chem.Soc. **24** (1970), 473.
d) P.D.Bartlett, J.Chem.Soc.Rev. **5** (1976), 149.
e) P.D.Bartlett, PureAppl.Chem. **27** (1971), 597.
f) Lit. 133.

143. a) R.Huisgen, L.A.Feiler, P.Otto, Tetrah.Lett. **1968**, 4485.
b) R.Huisgen, L.A.Feiler, P.Otto, Chem.Ber. **102** (1969), 199.
c) R.Gompper, Ang.Chem.Int.Ed.Engl. **8** (1969), 3444.
d) I.Karle, J.Elippen, R.Huisgen, R.Schug, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975), 5285.
144. a) C.S.Foote, J.W.-P.Lin, S.-Y.Wong, Pepr., Div.Pet.Chem., Am.Chem.Soc. **15** (1970), E89.
b) Lit. 138a.
145. a) K.Yamaguchi, S.Yabushita, T.Fueno, Chem.Phys.Lett. **78** (1981), 566.
b) K.Yamaguchi, T.Fueno, I.Saito, T.Matsuura, Tetrah.Lett. **1979**, 3433.
146. a) M.J.S.Dewar, W.Thiel, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975), 3978.
b) M.J.S.Dewar, W.Thiel, J.Am.Chem.Soc. **99** (1979), 2338.
c) M.J.S.Dewar, A.C.Griffin, W.Thiel, J.J.Turchi, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975), 4439.
d) M.J.S.Dewar, Chem.Ber. **111** (1975), 106.
147. a) D.B.Sharp, 138th Natl.Meet.Am.Chem.Soc., No.79P (1960).
b) Lit. 139b).
c) Lit. 139e).
d) S.Inagaki, S.Yamabe, H.Fujimoto, K.Fukui, Bull.Chem.Soc.Jpn. **45** (1972), 3510.
e) S.Inagaki, K.Fukui, J.Am.Chem.Soc. **97** (1975), 7480.
f) S.Inagaki, H.Fujimoto, K.Fukui, Chem.Lett. **1976**, 749.
148. M.Hotokka, B.Roos, P.Siegbahn, J.Am.Chem.Soc. **105** (1983), 5263.
149. H.Paur, Dissertation, Universität München, 1982.
150. a) K.R.Kopecky, H.H.Reich, Can.J.Chem. **43** (1965), 2265.
b) T.Matsuura, A.Horinaka, R.Nakashima, Chem.Lett. **1973**, 887.
151. C.W.Jefford, C.G.Rimbault, Tetrah.Lett. **1981**, 91.

152. a) A.Nickon,V.T.Chuang,P.J.L.Daniels,R.W.Denny,J.B.DiGiorgio,J.Tsunetsugu,H.G.Vilhuber,E.Werstink, J.Am.Chem.Soc. **94** (1972), 5517.
b) K.R.Kopecky,J.H.van der Sande,C.Mumford, Pepr., Div.Pet.Chem. **16**, Abstr. 27,No.4 (1971), A65.
c) K.R.Kopecky,J.H.van der Sande, Can.J.Chem. **50** 81972), 4034.
153. A.A.Frimer,D.Rot,M.Sprecher, Tetrah.Lett. **1977**, 1927.
154. M.Orfanopoulos,C.S.Foote, 3rdMeet.Soc.Free.Rad.Res. **1986**, S. 105.
155. W.S.Gleason,I.Rosenthal,J.N.Pitts, J.Am.Chem.Soc. **92** (1970), 7042.
156. Dr.H.U.Wagner, Universität München, private Mitteilung .
157. Lit. 39).
158. S.Koegler, Dissertation, Universität München.
159. a) G.H.Barnett,M.F.Hudson,K.M.Smith, J.C.S.PerkinTrans. I **1975**, 1401.
b) G.H.Barnett,M.F.Hudson,K.M.Smith, Tetrah.Lett. **1973**, 2887.
160. D.E.McGreer,N.W.F.Chiu,M.G.Vinje, Can.J.Chem. **43** (1965), 1398.
161. F.Korte,H.Machleidt, Chem.Ber. **90** (1957), 2137.
162. N.P.Susharina,I.S.Trubnikov,R.Ya.Levina, J.Gen.Chem.USSR **31** (1961), 994.
163. H.E.Baumgarten,R.E.Eifert, J.Am.Chem.Soc. **75** (1953), 3015.
164. Beilstein Bd. 17 IV 4311.
165. F.Duus,S.-O.Lawesson, Tetrah. **27** (1971), 387.
166. F.Korte,K.H.Löhmer, Chem.Ber. **90** (1957), 1290.
167. L.Bateman,R.W.Glazebrook, J.C.S. **1958**, 2834.
168. M.S.Schechter,N.Green,F.B.LaForge, J.Am.Chem.Soc. **71** (1949), 3165.
169. D.P.G.Hamon,V.C.Trenerry, Aust.J.Chem. **33** (1980), 809.
170. R.C.Krug,D.E.Boswell, J.Het.Chem. **4** (1967), 309.
171. CA 84, P 4502x, 1975.

172. CA 83, P 27573q, 1973.
173. A.Arbuzov, J.Gen.Chem.USSR **29** (1959), 3244.
174. a) M.Bergmann,E.Kann, Ann.Chem. **438** (1924), 278.
b) R.C.Elderfield,W.J.Gensler,F.Brody,J.D.Head,S.C.Dickerman,L.Wiederhold III,
C.B.Kremer,H.A.Hageman,F.J.Kreysa,J.M.Griffing,S.M.Kupchan,B.New-
man,J.T.Maynard, J.Am.Chem.Soc. **68** (1946), 1579.
175. H.U.Daeniker,J.Druey, Helv.Chim.Acta **43** (1960), 983.
176. T.Bacchetti,A.Sartori,A.Fiecchi, Gazz.Chim.Ital. **83** (1953), 1031.
177. J.W.Hastings,G.Weber, J.Opt.Soc.Am. **4** (1965), 1410.
178. a) P.S.Engel,B.M.Monroe, Adv.Photochem. **8** (1971), 245.
b) T.Wilson,A.P.Schaap, J.Am.Chem.Soc. **93** (1971), 4126.
179. T.Wilson, Int.Rev.Sci.Phys.Chem.Ser. 2, **9** (1976), 265.
180. G.Steiner,R.Huisgen, J.Am.Chem.Soc. **95** (1973), 5056.
181. a) W.Biltz, Z.Phys.Chem. A **151** (1930), 13.
b) W.Biltz, Ann.Chem. **453** (1927), 259.

Lebenslauf

Name : Karen Knutzen-Mies

Geburtsdatum : 19.11.1955

Geburtsort : Hamburg

Eltern : Hans Knutzen, Chemotechniker
Annemarie Knutzen, geb. Sieb

Schulbildung : 1962 - 1963 Volksschule Bennigsenstraße, Hamburg
1963 - 1966 Volksschule Paul-Gerhardt, Ingolstadt
1966 - 1975 Katharinen-Gymnasium, Ingolstadt
Juni 1975 Abitur

Studium : 1975 - 1976 Studium der Geologie an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
1976 - 1982 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
Mai 1979 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
12.11.1981 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung (mündlicher Teil)
Januar 1982 - November 1982 Anfertigen einer Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.Klaus Gollnick am Institut für organische Chemie der Universität München
Februar 1983 - August 1986 Anfertigen einer Dissertation unter Anleitung von Prof.Dr.Klaus Gollnick am Institut für organische Chemie der Universität München

Beruflicher Werdegang : seit Februar 1983 teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für organische Chemie der Universität

Familienstand : seit 27.7.1984 verheiratet

Ehemann : Herbert Mies, Diplom-Ingenieur (FH)

